

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**LUÍS PHILIPPE SPRICIGO**

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE VIDRO PLANO E DE  
ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO PARA SÍNTESE DE  
GEOPOLÍMERO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais com área de concentração em Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

**CRICIÚMA  
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S769v Spricigo, Luís Philipe.

Valorização de resíduos de vidro plano e de anodização de alumínio para síntese de geopolímero / Luis Philipe Spricigo ; orientador: Adriano Michael Bernardin. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2017.

162 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2017.

1. Resíduos industriais – Reaproveitamento. 2. Resíduo de vidro plano. 3. Resíduo de lodo de anodização de alumínio. 4. Geopolimerização. 5. Geopolímeros. I. Título.

CDD. 23ª ed. 620.192

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364

Biblioteca Central Prof. Eurico Back – UNESC

Luís Philipe Spricigo

Valorização de resíduos de vidro plano e de anodização de alumínio para síntese de geopolímero.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 24 de fevereiro de 2017.

**Banca Examinadora:**

  
**Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Eldio Angioletto**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Lucas Domingui**  
Instituto Federal de Santa Catarina - IFSC

*A Deus por ter concedido o dom da  
vida;  
Aos meus pais, Aurora e Paulo.*



## AGRADECIMENTOS

A Deus, Aquele que nunca vemos ou ouvimos, mas podemos senti-lo ao nosso lado, sou grato por ter me concedido o dom da vida.

Aos meus pais Aurora Bressan Spricigo e Paulo José Spricigo, pois de vocês recebi o dom mais precioso do universo, a vida. Entretanto, não se contentaram em presentear-me com ela e forraram minha existência de amor e dedicação. Abriram as portas do meu futuro, iluminando meu caminho com a luz mais brilhante que puderam encontrar: o conhecimento por meio do estudo.

Minhas tias (Ana Luzi, Aracy Marlene e tia/madrinha Luiza Liene) e tios (Cláudio e Geraldo) pela forte influência em minha vida e na minha formação, assim como minha avó e avô, Santina Spricigo e Carlos Bressan (*in memoriam*) e minha “priminha” Mariana, foram, são e sempre serão presentes em minha vida, apoiando, ensinando e aconselhando em meus caminhos.

Ao professor e orientador Adriano M. Bernardin pelo aprendizado durante este trabalho, assim como os colegas do Grupo de Materiais Cerâmicos GMC pelas conversas, almoços, risadas e os desafios compartilhados juntos.

Aos professores e colaboradores do PPGCEM por todo o conhecimento e experiência repassado durante as disciplinas e a Vivian Souza, pelo apoio sempre que necessário.

Ao Laboratório de Cerâmica Técnica (CERTEC), ao Laboratório Desenvolvimento de Materiais a partir de Resíduos (LabValora) e aos colegas do Instituto de Engenharia e Tecnologia - IDT, pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e à UNESCO por disponibilizar sua estrutura na realização deste trabalho.

À empresa Manchester Química do Brasil S.A. pela doação de reagente utilizado na pesquisa, à empresa que doou o lodo de anodização e às vidraçarias (Sadi Vidraçaria e Toque de Arte Vidraçaria) por terem doado o vidro.

Aos amigos e colegas conquistados durante essa jornada, foi gratificante conviver com vocês, obrigado pela ajuda e parceria.

A minha melhor amiga, querida e amada noiva, Janaína Ferreira, pelas inúmeras demonstrações de amor durante a execução deste trabalho, na forma de paciência e compreensão. Sem você, nada disso faria sentido.

A todos aqueles que ajudaram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho, meu muito obrigado.



*“A sabedoria oferece uma  
vida longa e também  
riquezas e honra.”*

*(Provérbios 3.16)*





## RESUMO

Com o aumento populacional nos últimos anos, novos materiais devem ser produzidos ou criados para satisfazer as necessidades do ser humano. Com o aumento da produção desses, também há uma maior produção de resíduos industriais. Sendo assim, tecnologias alternativas para a valorização desses resíduos têm sido muito atrativas. A partir desse contexto, esta pesquisa objetivou a valorização de resíduos industriais (lodo de anodização e vidro plano) para a obtenção de geopolímeros. As variáveis de estudo foram a quantidade em massa de lodo de anodização, vidro plano, solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio. Os resíduos utilizados no estudo foram caracterizados por análise mineralógica e química, espectroscopia ao infravermelho, distribuição do tamanho de partícula, análise térmica e determinação de área superficial. Após a caracterização, os resíduos foram preparados (secagem, moagem e peneiramento) para a geopolimerização, que consistiu na mistura física entre os componentes da síntese. Em seguida, os geopolímeros foram acondicionados e sintetizados em estufa (45°C) por 7, 28 e 90 dias de cura. Posteriormente à cura, foi realizada a caracterização das composições obtidas. A análise mineralógica mostrou a formação de um material com baixa cristalinidade, que aumentou com o tempo de cura. Nos espectros de FTIR, de todas as composições em todos os tempos de cura, foram identificadas as ligações Si-O-T, ligação química característica da formação geopolimérica. A análise micro estrutural por imagem (MEV) evidenciou uma boa formação geopolimérica, com pouca porosidade ou fissuras internas. Comparou-se a resistência mecânica das composições geopoliméricas com a do cimento Portland CP-I. Os resultados para o tempo inicial de cura (7 dias) mostram valores inferiores de resistência, mas, com 28 dias a resistência de algumas composições equiparou-se, e, com 90 dias, algumas composições apresentam valores superiores ao cimento. Os resultados de densidade aparente e real das composições geopoliméricas foram superiores ao encontrado para o cimento, o que mostra uma boa compactação da estrutura. Em relação à porosidade dos materiais, o cimento apresentou porosidade superior a das composições geopoliméricas. Após a análise dos resultados, constatou-se que é possível utilizar e valorizar resíduos industriais de vidro plano e de anodização de alumínio para a obtenção de geopolímeros.

Palavras-chave: Valorização. Resíduos. Geopolimerização. Geopolímeros.



## ABSTRACT

The increasing growth of the population in recent years has demanded the production of new materials to meet human needs, and the increasing production of these has generated an increase in the production of industrial waste. Therefore, alternative technologies for the recovery of these wastes have become very attractive. From this context, this research aimed at the valorization of industrial waste (anodizing sludge and flat glass) in order to obtain geopolymers. The study variables were the bulk amount of anodizing sludge, flat glass, sodium hydroxide and sodium silicate. The residues used in the study were characterized by mineralogical and chemical analysis, infrared spectroscopy, particle size distribution, thermal analysis and surface area. After characterization, the residues were prepared (drying, milling and sieving) for the geopolymerization process, which consisted in the physical mixing between the components of the synthesis. Then, the geopolymers were conditioned and synthesized in an oven (45 °C) for 7, 28 and 90 days of setting. After setting, the obtained compositions (geopolymers) were characterized. The mineralogical analysis showed the formation of a material with low crystallinity, which increased with the setting time. The FTIR spectra for all compositions at all setting times showed the Si-O-T bond, characteristic of the geopolymer formation. The microstructural analysis by SEM showed a dense microstructure, with little porosity and without internal fissures. The mechanical strength of the geopolymer compositions was compared with that of CP-I Portland cement. The results for the initial setting time (7 days) showed lower strength values, but at 28 days the strength of some compositions have equaled, and at 90 days, some compositions presented values higher than CP-I Portland cement. The apparent and real density results of the geopolymer compositions were higher than those found for the CP-I cement, which shows a dense structure. Regarding the porosity of the materials, the CP-I cement showed higher porosity than the geopolymer compositions. After analyzing the results, it was verified that it is possible to use and valorize industrial waste of flat glass and aluminum anodization in order to obtain geopolymers.

Keywords: Valorization. Waste. Geopolymerization. Geopolymers.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Minas de bauxita dispersas pelo mundo. ....	30
Figura 2 - Processo Háll-Hérault .....	33
Figura 3 - Etapas do processo de anodização de alumínio. ....	35
Figura 4 - Retirada dos tanques de anodização. ....	36
Figura 5 - Etapas de tratamento de efluentes da anodização. ....	37
Figura 6 - Lodo de anodização <i>in natura</i> . ....	38
Figura 7 - Composição do vidro plano. ....	39
Figura 8 - Ilustração de uma planta industrial de vidro plano. ....	40
Figura 9 - Estrutura bidimensional proposta para geopolímero. ....	44
Figura 10 - Fluxograma da geopolimerização. ....	45
Figura 11 - Fluxograma das etapas do estudo. ....	47
Figura 12 - Difratoograma do lodo de anodização seco. ....	59
Figura 13 - Espectro de FTIR do lodo de anodização seco. ....	62
Figura 14 - Distribuição de tamanho de partícula do lodo de anodização seco. ....	64
Figura 15 - Gráfico de ATD/TG do lodo de anodização seco. ....	65
Figura 16 - Difratoograma do resíduo de vidro plano. ....	68
Figura 17 - Espectro de FTIR do resíduo de vidro plano. ....	70
Figura 18 - Distribuição de tamanho de partícula do vidro moído em 120 min. ....	71
Figura 19 - Gráfico de ATD/TG do resíduo de vidro plano. ....	72
Figura 20 - Difratoograma do cimento Portland CP I. ....	73
Figura 21 - Espectro de FTIR do cimento Portland CPI. ....	75
Figura 22 - Distribuição de tamanho de partícula do cimento CPI. ....	76
Figura 23 - Gráfico de DTA/TG do cimento Portland CPI. ....	77
Figura 24 - Resistência mecânica dos geopolímeros com 7, 28 e 90 dias de cura. ....	78
Figura 25 - Diagrama de Pareto da resistência mecânica com 7 dias de cura. ....	80
Figura 26 - Gráfico de superfície de resposta para a resistência mecânica dos geopolímeros com 7 dias de cura. ....	81
Figura 27 - Diagrama de Pareto da resistência mecânica com 28 dias de cura. ....	83
Figura 28 - Gráfico de superfície de resposta para a resistência mecânica dos geopolímeros com 28 dias de cura. ....	84
Figura 29 - Diagrama de Pareto da resistência mecânica com 90 dias de cura. ....	86
Figura 30 - Gráfico de superfície de resposta para a resistência mecânica dos geopolímeros com 90 dias de cura. ....	87

Figura 31 - Geopolímeros com 90 dias de cura no ensaio mecânico de compressão. ....	88
Figura 32 - Difratoograma da composição 11C com 7 dias de cura.....	90
Figura 33 - Difratoograma dos geopolímeros com 7 dias de cura. ....	91
Figura 34 - Diagrama de Pareto para a cristalinidade com 7 dias de cura. ....	95
Figura 35 - Gráfico de superfície de resposta para a cristalinidade dos geopolímeros com 7 dias de cura. ....	96
Figura 36 - Difratoograma da composição 11C com 28 dias de cura.....	97
Figura 37 - Difratoogramas dos geopolímeros com 28 dias de cura. ....	98
Figura 38 - Diagrama de Pareto para a cristalinidade com 28 dias de cura. ....	101
Figura 39 - Gráfico de superfície de resposta para a cristalinidade dos geopolímeros com 28 dias de cura. ....	102
Figura 40 - Difratoograma da composição 11C com 90 dias de cura....	103
Figura 41 - Difratoogramas dos geopolímeros com 90 dias de cura. ....	104
Figura 42 - Diagrama de Pareto para a cristalinidade com 90 dias de cura. ....	107
Figura 43 - Gráfico de superfície de resposta para a cristalinidade dos geopolímeros com 90 dias de cura. ....	108
Figura 44 - Espectro da composição 11C com 7 dias de cura. ....	109
Figura 45 - Espectro da composição 11C com 28 dias de cura. ....	113
Figura 46 - Espectro da composição 11C com 90 dias de cura. ....	117
Figura 47 - Microscopia eletrônica da composição 01. ....	121
Figura 48 - Microscopia eletrônica da composição 02. ....	122
Figura 49 - Microscopia eletrônica da composição 03. ....	123
Figura 50 - Microscopia eletrônica da composição 04. ....	124
Figura 51 - Microscopia eletrônica da composição 05. ....	125
Figura 52 - Microscopia eletrônica da composição 06. ....	126
Figura 53 - Microscopia eletrônica da composição 07. ....	127
Figura 54 - Microscopia eletrônica da composição 08. ....	128
Figura 55 - Microscopia eletrônica da composição 09. ....	129
Figura 56 - Microscopia eletrônica da composição 10. ....	130
Figura 57 - Microscopia eletrônica da composição 11C. ....	131
Figura 58 - Microscopia eletrônica da composição 12C. ....	132
Figura 59 - Densidade aparente das composições geopoliméricas com 90 dias de cura. ....	133
Figura 60 - Densidade real das composições geopoliméricas com 90 dias de cura. ....	135
Figura 61 - Diagrama de Pareto para densidade real com 90 dias de cura. ....	137

Figura 62 - Gráfico de superfície de resposta para densidade real dos geopolímeros com 90 dias de cura. ....	138
Figura 63 - Diagrama de Pareto para a porosidade com 90 dias de cura. ....	141
Figura 64 - Gráfico de superfície de resposta para porosidade dos geopolímeros com 90 dias de cura. ....	141





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do minério de bauxita.....	30
Tabela 2 - Quantidades em massa de matéria-prima.....	49
Tabela 3 - Planejamento experimental utilizado no estudo com os percentuais em massa.....	50
Tabela 4 - Razões molares das composições geopoliméricas.....	53
Tabela 5 - Umidade do lodo de anodização no estado fornecido.....	60
Tabela 6 - Análise química do lodo de anodização seco.....	61
Tabela 7 - Resultado em % mássico da análise elementar (CHNS/O) do lodo de anodização.....	62
Tabela 8 - Distribuição de tamanho de partícula do lodo de anodização seco.....	63
Tabela 9 - Análise do lodo de anodização <i>in natura</i> segundo norma ABNT NBR 10.005/2004.....	66
Tabela 10 - Análise do lodo de anodização <i>in natura</i> segundo norma ABNT NBR 10.006/2004.....	67
Tabela 11 - Análise química do resíduo de vidro plano.....	69
Tabela 12 - Distribuição de tamanho de partícula do vidro moído em 120min.....	71
Tabela 13 - Análise química do cimento CPI.....	74
Tabela 14 - Distribuição de tamanho de partícula do cimento CPI.....	76
Tabela 15 - Análise de variância da resistência mecânica com 7 dias de cura.....	79
Tabela 16 - Análise de variância da resistência mecânica com 7 dias de cura.....	82
Tabela 17 - Análise de variância da resistência mecânica com 90 dias de cura.....	85
Tabela 18 - Resistência mecânica das composições geopoliméricas e do cimento CPI.....	89
Tabela 19 - Fases cristalográficas dos geopoliméricas com 7 dias de cura.....	93
Tabela 20 - Análise de variância para a cristalinidade com 7 dias de cura.....	94
Tabela 21 - Fases cristalográficas dos geopoliméricas com 28 dias de cura.....	100
Tabela 22 - Análise de variância para a cristalinidade com 28 dias de cura.....	101
Tabela 23 - Fases cristalográficas dos geopoliméricas com 90 dias de cura.....	106

Tabela 24 - Análise de variância para a cristalinidade com 90 dias de cura. ....	107
Tabela 25 - Identificação das bandas presentes nas composições 01 a 06 com 7 dias de cura. ....	111
Tabela 26 - Identificação das bandas presentes nas composições 07 a 12C com 7 dias de cura. ....	112
Tabela 27 - Identificação das bandas presentes nas composições 01 a 06 com 28 dias de cura. ....	115
Tabela 28 - Identificação das bandas presentes nas composições 07 a 12C com 28 dias de cura. ....	116
Tabela 29 - Identificação das bandas presentes nas composições 01 a 06 com 90 dias de cura. ....	119
Tabela 30 - Identificação das bandas presentes nas composições 07 a 12C com 90 dias de cura. ....	120
Tabela 31 - Planejamento experimental, densidade aparente das composições geopoliméricas e do cimento CPI com 90 dias de cura .	134
Tabela 32 - Planejamento experimental, densidade real das composições geopoliméricas e do cimento CPI com 90 dias de cura .....	136
Tabela 33 - Análise de variância para a densidade real com 90 dias de cura. ....	136
Tabela 34 - Planejamento experimental, porosidade das composições geopoliméricas e do material referência com 90 dias de cura. ....	139
Tabela 35 - Análise de variância para a porosidade com 90 dias de cura. ....	140

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais  
ABAL - Associação Brasileira do Alumínio  
ABRAVIDRO - Associação Brasileira de Vidro  
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente  
GMC - Grupo de Materiais Cerâmicos  
i-Parque - Parque Científico e Tecnológico  
UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense  
AMREC - Associação dos Municípios da Região Carbonífera  
DRX - Difração de raios X  
FRX - Análise química por fluorescência de raios X  
FTIR - Espectrometria de infravermelho  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
DTP - Distribuição de tamanho de partícula  
CerTEC - Laboratório de Cerâmica Técnica  
i-dt - Instituto de Engenharia  
Sil. Sódio - Silicato de Sódio  
Res. Vidro - Resíduo de Vidro  
L. Anod - Lodo de Anodização  
Comp. - Composição



## Sumário

1 INTRODUÇÃO .....	25
2 OBJETIVOS .....	27
2.1 OBJETIVO GERAL .....	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	27
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	29
3.1 CICLO PRODUTIVO DO ALUMÍNIO .....	29
3.1.1 Refino (processo Bayer).....	31
3.1.2 Redução (processo Háll-Héroutl) .....	33
3.1.3 Anodização de alumínio.....	34
3.1.4 Resíduo de anodização .....	36
3.2 CICLO PRODUTIVO DO VIDRO .....	38
3.2.1 Vidro plano .....	40
3.2.1.1 Resíduo de Vidro Plano .....	41
3.3 GEOPOLÍMEROS .....	42
3.3.1 Definição .....	42
3.3.2 Caracterização dos geopolímeros .....	43
3.3.3 Mecanismos de ativação .....	44
3.3.4 Condições de cura .....	46
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	47
4.1 MATERIAIS .....	47
4.2 MÉTODOS .....	48
4.2.1 Preparação dos resíduos .....	48
4.2.2 Síntese de geopolímero .....	49
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	53
4.3.1 Espectrometria de Difração de raios X (DRX) .....	53
4.3.2 Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) .....	54
4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier ...	54
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
4.3.5 Distribuição do tamanho de partícula (DTP) .....	55
4.3.6 Determinação da resistência mecânica .....	55
4.3.7 Análise térmica (ATD/TG) .....	55
4.3.8 Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	56
4.3.9 Periculosidade dos resíduos .....	56
4.3.10 Densidade aparente .....	56
4.3.11 Densidade real.....	57
4.3.12 Porosidade .....	57

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	59
5.1.1 Lodo de anodização.....	59
5.1.1.1 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX) .....	59
5.1.1.2 Análise química por fluorescência de raios X (FRX).....	60
5.1.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.	62
5.1.1.4 Distribuição do tamanho de partícula - DTP .....	63
5.1.1.5 Análise térmica – ATD/TG .....	64
5.1.1.6 BET .....	65
5.1.1.7 Periculosidade do lodo de anodização.....	66
5.1.2 Resíduo de vidro plano.....	68
5.1.2.1 Análise mineralógica por difração de raios X - DRX.....	68
5.1.2.2 Análise química por fluorescência de raios X - FRX.....	68
5.1.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.	69
5.1.2.4 Distribuição do tamanho de partícula - DTP .....	70
5.1.2.5 Análise térmica - ATD/TG .....	71
5.1.2.6 BET .....	72
5.1.3 Cimento Portland - CPI .....	72
5.1.3.1 Análise mineralógica por difração de raios X - DRX.....	72
5.1.3.2 Análise química por fluorescência de raios X - FRX.....	73
5.1.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.	74
5.1.3.4 Distribuição do tamanho de partícula - DTP .....	75
5.1.3.5 Análise térmica – ATD/TG .....	76
5.1.3.6 BET .....	77
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS .....	78
5.2.1 Determinação da resistência mecânica .....	78
5.2.2 Análise mineralógica por difração de raios X – DRX.....	90
5.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier..	109
5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV .....	121
5.2.5 Densidade Aparente .....	132
5.2.6 Densidade Real.....	135
5.2.7 Porosidade .....	139
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	143
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	145
REFERÊNCIAS .....	147
APÊNDICES .....	159





## 1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional vem alavancando o consumo e, consequentemente, a produção de materiais. Nas etapas de processamento utilizadas pelas empresas são gerados grandes volumes de resíduos sólidos. Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), em 2015 79,9 milhões de toneladas de resíduo foram geradas (ABRELPE, 2017).

Como exemplo, a anodização de alumínio é um processo eletroquímico utilizado para modificar a superfície do material, que gera efluentes. Para que esses efluentes sejam descartados eles devem passar por algumas etapas de tratamento, responsáveis pela formação do lodo de anodização. Segundo a Associação Brasileira do Alumínio, 772 mil toneladas de alumínio primário foram produzidas em 2015, sendo que deste montante 50% foi anodizado, gerando 386 mil toneladas de lodo (ABAL, 2016).

Por sua vez, a produção de vidro plano atingiu a quantidade de 6.950 toneladas/dia no ano de 2016 (ABRAVIDRO, 2016). O crescente aumento na produção resultou em maior quantidade de resíduos provenientes do processamento, utilização e descarte.

Considerando o que disse Antoine Lavoisier, “[...] na natureza, nada se perde, nada se cria, tudo se transforma [...]” (PINCELI, s.d.), esta célebre frase constata que todo resíduo gerado em processo produtivo pode ser reciclado. Sendo assim, a reciclagem de subprodutos é de extrema importância para atender os conceitos de sustentabilidade.

Alguns monumentos / estruturas antigas, como as pirâmides egípcias mostram a durabilidade dos materiais cimentícios disponíveis na época. A composição química dos materiais citados não está inclusa na composição química do cimento utilizado atualmente (Portland). Após anos de pesquisa e aplicações do cimento Portland, torna-se necessário procurar novos materiais cuja fabricação seja livre de impactos ambientais e com maior durabilidade. Os geopolímeros são exemplo de materiais que mais se assemelham com os cimentos de alta durabilidade, pois apresentam baixa relação entre silício (Si) e cálcio (Ca) em sua estrutura cristalina (PINTO, 2006). Sendo assim, pesquisas alternativas para a obtenção de novos materiais como os geopolímeros tornam-se convenientes para a sociedade.

Os resíduos oriundos do setor de anodização de alumínio e de vidros planos são exemplos de materiais que apresentam características que os tornam passíveis de serem utilizados em outros processos industriais, possibilitando a sua sustentabilidade. Uma possibilidade

para a sua valorização é a utilização desses resíduos como materiais de partida para a obtenção de geopolímeros.

Desta forma, resíduos de anodização de alumínio e de vidro plano foram utilizados neste trabalho, pois em conjunto apresentam características que propiciam a geopolimerização. Esta técnica apresenta baixo consumo energético, possibilitando a formação de geopolímeros, aluminossilicatos tridimensionais formados rapidamente a partir de aluminossilicatos de ocorrência natural, que exibem excelentes propriedades físico-químicas e um grande potencial de aplicações. A geopolimerização é similar ao processo geológico de transformação de algumas rochas vulcânicas em zeólitas, que ocorre a baixas pressões e temperaturas durante a formação de rochas sedimentares (DAVIDOVITS, 2008).

Sendo assim, o presente trabalho propõe a utilização com consequente valorização de resíduos sólidos oriundos da anodização de alumínio e do descarte de vidro plano para a produção de geopolímero, em virtude do grande volume de resíduo produzido por esses setores e pelas características que estes resíduos apresentam para o processo de geopolimerização.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Obtenção/preparação de geopolímeros a partir de resíduos industriais oriundos do setor de vidro plano e de tratamento superficial do alumínio.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar a caracterização física e química dos resíduos de lodo de anodização e de vidro plano;
- Preparar e formular composições de geopolímeros utilizando estes resíduos;
- Caracterizar fisicamente e quimicamente o geopolímero preparado;
- Caracterizar as propriedades mecânicas do geopolímero obtido;
- Avaliar a influência das variáveis abordadas no trabalho (quantidade em massa dos resíduos, de silicato de sódio e de hidróxido de sódio) nas propriedades finais do geopolímero;
- Comparar com um material referência, o cimento Portland - CPI.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são descritas as principais características dos setores de alumínio, de vidro plano e os resíduos gerados a partir da obtenção e descarte desses materiais. Um breve relato das características e matérias-primas utilizadas na produção de geopolímeros também foi abordado.

#### 3.1 CICLO PRODUTIVO DO ALUMÍNIO

O alumínio primário não está presente na natureza. Sendo assim, são necessárias algumas etapas de beneficiamento até chegar ao produto pretendido. Para ser produzido, o alumínio primário passa por etapas distintas, sendo estas o beneficiamento do mineral, seu refino e sua redução. Apesar de estas etapas serem distintas, elas são interdependentes. Desta forma, a qualidade do produto em cada etapa impacta na etapa seguinte até a obtenção do produto final (NAGEM, 2013).

Para a obtenção de 1 kg de alumínio primário são necessários pouco mais de 5 kg de minério de bauxita. Desta quantidade de minério serão obtidos aproximadamente 2 kg de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), produto intermediário na obtenção de 1 kg de alumínio primário (CARDOSO et al., 2011). Assim, para a produção deste material muito resíduo sólido é produzido, pois o rendimento da reação é baixo. O consumo energético teórico para que se possa produzir 1 kg de alumínio primário a  $977^\circ\text{C}$  é de 6,34 kWh. Entretanto, a eficiência do processo é inferior a 50% e o consumo energético atual para a sua produção varia entre 14 e 16,5 kWh/kg, sendo que as melhores plantas operam com consumo em torno de 13 kWh/kg (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993).

Como citada anteriormente, a produção do alumínio primário inicia com a extração do mineral base para a sua produção, a bauxita. As minas utilizadas atualmente para extração da bauxita operam com reservas que estão entre 10 a 1000 m com teores variando entre 40 a 55% em massa de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (produto intermediário na produção de alumínio primário), como pode ser observado na Tabela 1 (MEYER, 2004).

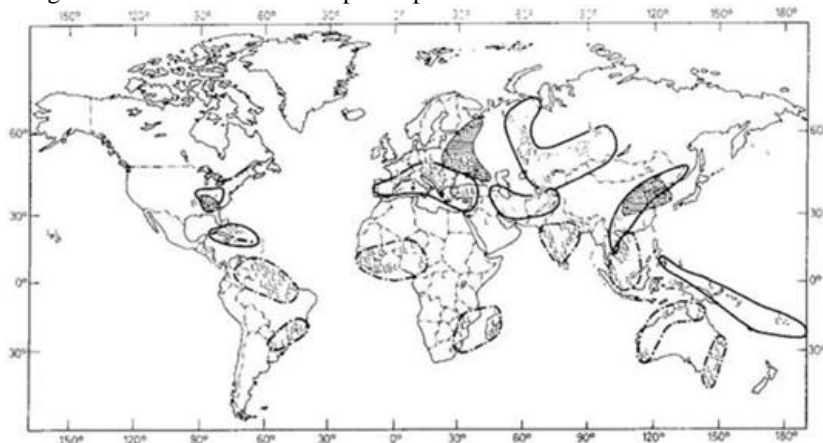
Tabela 1 - Composição química do minério de bauxita.

Elemento	Lateritas	Cársticas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gibbsita, boehmita	boehmita, diásporo
SiO <sub>2</sub>	caulinita, quartzo	caulinita quartzo, chamosita, ilita,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	goethita, hematita	hematita goethita, maghemita
TiO <sub>2</sub>	anatásio, rutilo	magnetita
CaO	calcita, apatita, crandalita	anatásio, rutilo, ilmenita calcita, apatita, crandalita

Fonte: Smith, 2009.

Na Figura 1 são apresentadas regiões demarcadas mostrando depósitos mundiais do minério de bauxita.

Figura 1 - Minas de bauxita dispersas pelo mundo.



Fonte: Bárdossy e Aleva, 1990.

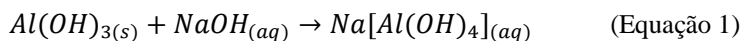
A extração deste mineral é feita inicialmente com a remoção da vegetação e o solo orgânico presente. Em seguida, são retiradas as camadas superficiais, sendo em sua maioria compostas de argila e lateritas (tipo de solo bastante alterado e abundante em hidróxidos de ferro e alumínio). O mineral é retirado e beneficiado, passando pela britagem (para reduzir o tamanho do minério), lavado em água (para diminuir a quantidade de sílica) e seco. Esse material então passará pela etapa do refino (ABAL, 2015).

### 3.1.1 Refino (processo Bayer)

O refino da bauxita é um processo químico desenvolvido em 1887 por Karl Joseph Bayer e é utilizado na produção de hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , produto intermediário da produção de alumínio primário, também chamado de processo Bayer. É um processo tipicamente hidrometalúrgico e tem como objetivo concentrar o hidróxido de alumínio presente no mineral bauxita. Este processo consiste em duas etapas, sendo a primeira a solubilização do hidróxido de alumínio e sua separação dos sólidos. A segunda etapa consiste na precipitação do hidróxido, desta forma, a alumina é concentrada quase que totalmente (HABASHI, 1993).

A presença de contaminantes no processo de obtenção do hidróxido de alumínio tem forte influência na pureza do produto final, sendo também influenciada pelo tipo de hidróxido de alumínio, que pode ser gibbsita ou boehmita, formas mineralógicas onde o hidróxido de alumínio está presente. O processo Bayer utiliza uma solução de hidróxido de sódio aquecida para extrair o hidróxido de alumínio (hidrato) de outros minérios, nesse caso, contaminantes do processo. Em seguida, ocorre à precipitação por resfriamento e, então, se obtém o hidrato. A calcinação é feita posteriormente com o hidrato. Nesta etapa, ocorre a desidratação e assim se obtém a alumina (HABASHI, 1993; HABASHI, 2005; GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

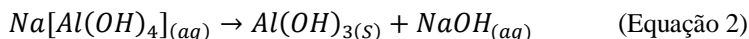
O processo de transformação se inicia com a cominuição por via úmida do minério bauxita, processo de moagem utilizado para desprender as incrustações minerais das rochas. Nesta etapa, o NaOH reage com a gibbsita em uma faixa de temperatura de 140 a 160 °C, formando uma solução de aluminato de sódio, como mostra a Equação 1 (ALCOA, 2013).



Após a etapa de cominuição estar concluída, a pasta segue para a etapa de separação entre o sólido e o líquido, que é chamada de clarificação. Nesta etapa, adições de floculantes são feitas para que aumente a velocidade de sedimentação dos sólidos presentes na pasta. Uma das variáveis que influenciam a cinética da etapa de sedimentação é a relação entre goethita/hematita: quanto maior a quantidade de hematita presente na pasta maior será a velocidade de sedimentação (LI e RUTHERFORD, 1996; LI, 2001).

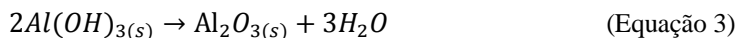
Depois de passar pelo processo de separação e de lavagem para recuperação do hidróxido de sódio, forma-se um resíduo sólido conhecido como “lama vermelha” (“*red mud*”), que fica acondicionado em lagoas, e é considerado um dos maiores problemas da produção do alumínio primário (SNARS e GILKES, 2009).

O líquido viscoso das lagoas passa pela etapa de filtração para remover o material particulado mais fino e segue para a etapa de precipitação. Esta etapa consiste no resfriamento do líquido supersaturado em aluminato de sódio, com adição de “sementes” de hidróxido de alumínio  $Al(OH)_{3(s)}$  atuando como agente nucleante. Ocorre a formação de cristais de hidróxido de alumínio e liberação do NaOH novamente para o processo, conforme a reação química demonstrada na Equação 2 (HABASHI, 1993).



Em seguida, o hidróxido de alumínio passa por classificação de tamanho de partícula, sendo selecionados tamanhos aptos para continuarem no processo, seguindo para a desidratação. Não sendo atingido o tamanho mínimo especificado, o  $Al(OH)_3$  retorna para a etapa anterior, sendo usado como “semente” (HABASHI, 1993).

A desidratação do hidróxido de alumínio, também conhecida como calcinação, é feita utilizando um forno rotativo, com temperatura de trabalho de aproximadamente 1000 °C, tendo como produto no processo Bayer o óxido de alumínio (VELOSO, 2009). A Equação 3 mostra a reação química que ocorre no processo de calcinação.

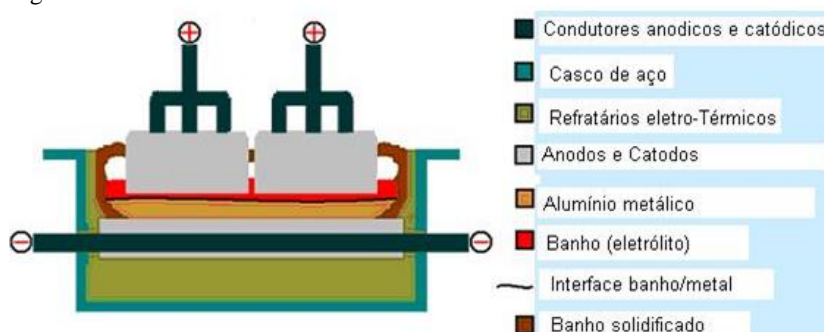




### 3.1.2 Redução (processo Háll-Héroutl)

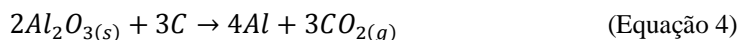
Os pesquisadores Grjotheim e Welch (1988) descreveram que, em 1825, H. C. Oersted conseguiu fabricar uma pequena quantidade de alumínio metálico por meio de uma redução térmica do cloreto de alumínio com amálgama de potássio. Outros cientistas/pesquisadores se esforçaram na busca de uma rota viável para obtenção do alumínio primário. Foi, então, que o americano Hall e o francês Héroutl em 1886 desenvolveram o processo para obtenção do alumínio primário. Sendo assim, o processo Hall-Héroutl de redução da alumina consolidou-se como padrão e é usado atualmente nas plantas industriais. A Figura 2 mostra esquematicamente uma cuba eletrolítica para a redução da alumina em alumínio metálico.

Figura 2 - Processo Háll-Héroutl



Fonte: Gusberti, 2007.

Como mencionado, a etapa final para a obtenção do alumínio primário ocorre por meio da eletrólise do produto do processo Bayer ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). No banho eletrolítico ocorre a transformação do hidróxido de alumínio em alumínio primário pela passagem de corrente elétrica. Após esta transformação, o alumínio no estado líquido é separado do banho por diferença de densidade e o oxigênio formado reage com o carbono e compõe o anodo, formando dióxido de carbono (ALCOA, 2015; SILVA, 2012). Na Equação 4 tem-se a reação química entre o óxido de alumínio e o carbono para a formação do alumínio primário.



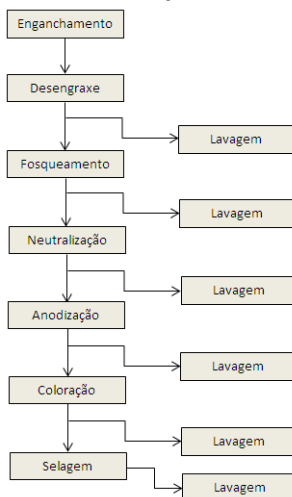
A evolução das células eletrolíticas nos últimos 115 anos resultou em grande aumento na escala de produção e de consumo de corrente elétrica. A primeira célula eletrolítica operava com uma corrente elétrica de 600 A por célula e, atualmente, as células comerciais operam com 300 kA de corrente. O princípio operacional é o mesmo, porém, o design da célula mudou (GJORTHEIM e WELCH, 1988).

### **3.1.3 Anodização de alumínio**

Em diversos produtos utilizados cotidianamente observa-se que o alumínio é usado sem qualquer acabamento. Com o alumínio pode-se fazer diversos processos superficiais de proteção ou de decoração, como exemplo, conversão química, pintura eletrostática e anodização (ABAL, 2015). A anodização do alumínio acelera um processo espontâneo na formação de filme de óxido de alumínio na superfície do material. O filme formado protege o metal contra corrosão e aumenta a resistência à abrasão e o isolamento elétrico (CASAGRANDE et al., 2008; MORAES et al., 2012).

O processo de anodização é um processo de oxidação forçada, tendo os parâmetros eletroquímicos bem controlados. O intuito de utilizá-lo é a minimização de irregularidades superficiais oriundas dos processos anteriores (como na conformação mecânica) bem como protegê-lo contra a ação de agentes oxidantes externos (SILVA, 1981; MEYER, 1987). O processo de anodização do alumínio é realizado em etapas, conforme fluxograma mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Etapas do processo de anodização de alumínio.



Fonte: Adaptado de Grandini, 2004.

A primeira etapa do processo de anodização é a fixação das peças, chamada enganchamento. Esta etapa é realizada com a amarração dos perfis nas gancheiras de alumínio. Em seguida, os perfis seguem para a etapa de desengorduramento ou desengraxe que consiste em mergulhar os perfis em um banho alcalino ou ácido levemente aquecido. A finalidade desta etapa é limpar toda a superfície a ser anodizada. (GRANDINI, 2004).

Entre uma etapa e outra é realizada a lavagem dos perfis, tendo como finalidade garantir a ausência de resíduos oriundos das etapas anteriores do processo (PEREIRA, 2002).

A etapa de fosqueamento objetiva causar um aspecto fosco acetinado no alumínio primário, tornando a superfície do alumínio homogênea por meio de um banho em solução de soda cáustica. Esta solução química geralmente é aquecida e em alguns casos é adicionado aditivo. A próxima etapa do processo é a neutralização. Os resíduos provenientes da etapa anterior são neutralizados com o uso de ácido sulfúrico e aditivos (opcionais). Também nesta etapa é feita a remoção de “manchas pretas” oriundas das reações químicas (GRANDINI, 2004).

O processo de anodização propriamente dito ocorre com a criação acelerada de uma fina camada anódica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , homogênea, com elevada dureza e alta resistência à abrasão (GRANDINI, 2004). Na

Figura 4 são mostrados perfis de alumínio sendo retirados do tanque de anodização.

Figura 4 - Retirada dos tanques de anodização.



Fonte: ABAL, 2015.

No tratamento de superfície de anodização ocorre o mergulho dos materiais de alumínio dentro de tanques, com solução de ácido sulfúrico ou, para algumas aplicações, utiliza-se ácido crômico. Esta solução irá atuar como eletrólito para que ocorra a formação de óxido de alumínio na superfície do material (GRANDINI, 2004).

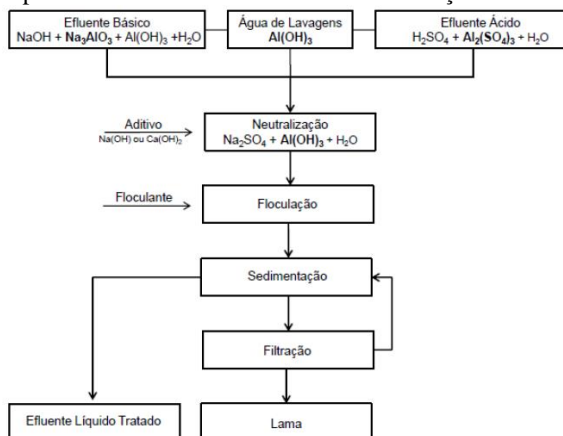
Uma etapa opcional presente no processo, quando se necessita obter um produto com tonalidade diferente, é a coloração. Esta coloração pode ser obtida por impregnação (imersão em corantes orgânicos), ou eletrolítica (banho em solução de sal metálico). No processo de anodização a etapa mais importante e obrigatória é a selagem, pois é essencial para promover qualidade à camada anódica. Nesta etapa ocorre o aumento da resistência da camada anódica pelo fechamento dos poros presentes no filme (GRANDINI, 2004). Esta etapa finaliza a anodização de perfis de alumínio, entretanto, efluentes são gerados durante o procedimento e há a necessidade de tratamentos prévios antes de serem descartados.

### **3.1.4 Resíduo de anodização**

As etapas de lavagem têm como objetivo a remoção de qualquer material resultante da etapa anterior, garantindo a qualidade para a etapa seguinte, gerando efluentes. Estes efluentes (ácidos e básicos), antes de

serem descartados, devem ser tratados. O processo de tratamento (Figura 5) inicia pelo ajuste do pH. A solução neutralizada é floculada e o lodo formado é separado por decantação, filtro prensagem e é acondicionado em local apropriado (RAUPP-PEREIRA, 2006; ÁLVAREZ-AYUSO e NUGTEREN, 2005).

Figura 5 - Etapas de tratamento de efluentes da anodização.



Fonte: Raupp-Pereira, 2006.

Este lodo é caracterizado como resíduo não perigoso, não inerte, classe II A segundo a norma ABNT 10004/2004. A resolução n° 23, de 12 de dezembro de 1996 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que regulamenta a importação e uso de resíduos perigosos, diz que este resíduo não perigoso deve passar por tratamento antes de ser depositado em aterros. Neste sentido, o tratamento de efluentes resultantes do processo de anodização permite a obtenção de hidróxido de alumínio e ácido-sulfúrico, que podem ser consideradas matérias-primas para outros setores (GOMES, 2005). A Figura 6 mostra uma imagem do lodo de anodização já separado para descarte.

Figura 6 - Lodo de anodização *in natura*.



Fonte: Do Autor, 2017.

Conforme informado pela empresa colaboradora do estudo, em uma tonelada de material anodizado é gerada uma tonelada de resíduo. O que era esperado, pois a literatura estima que no Brasil, a cada tonelada de material anodizado, uma tonelada de lodo é gerada (MORAES et al., 2012; FLORIANO, 2014).

Este resíduo sólido gerado é o lodo, cujo reaproveitamento foi estudado neste trabalho, em conjunto com o resíduo de vidro plano proveniente do setor industrial.

### 3.2 CICLO PRODUTIVO DO VIDRO

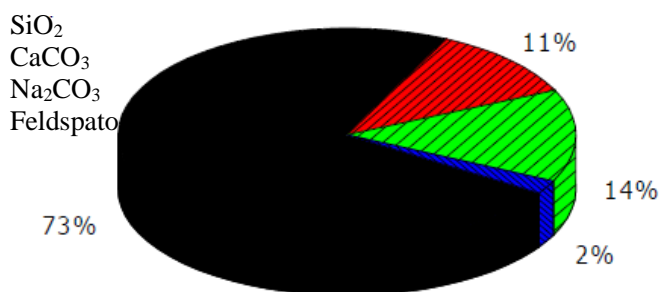
Navarro (2003) apresenta a definição de vidro como um material inorgânico formado pelo processo de fusão, resfriado a uma condição rígida, sem cristalizar. A descoberta do vidro, segundo os relatos mais antigos, é atribuída aos navegadores fenícios. Porém, este produto somente começou a ser fabricado, ainda que de forma rudimentar, pelos egípcios em meados do século 27 a. C. No século XVII, em decorrência do aperfeiçoamento tecnológico buscado e contribuído por vários países, a produção do vidro modernizou-se permitindo um maior volume de produção (ALVES et al., 2010). No Brasil, em 1974 foi criada no estado de São Paulo a empresa Cebrace, composta pelas empresas Pilkington, inglesa, e a francesa Saint-Gobain. Ao decorrer dos anos, outras multinacionais também implantaram parques fabris no Brasil. E, em 2014 foi inaugurada a primeira empresa 100% nacional, a Vivix (ABRAVIDRO, 2015).

Inicialmente, para a fabricação do vidro utilizavam-se técnicas muito primitivas, sendo a cana ou vara de sopro uma das técnicas pioneiras na produção. A técnica de sopro foi uma das responsáveis pelos avanços ocorridos nas indústrias vidreiras. Com o aperfeiçoamento dos métodos de produção do vidro oco (soprado), os vidros planos acabaram surgindo (ABRAVIDRO, 2015).

Ao analisar o vidro fisicamente, pode-se dizer que este material apresenta a energia de um líquido sub resfriado, rígido, sem ponto específico de fusão definido e com elevada viscosidade. Porém, ao analisá-lo quimicamente, verifica-se que o vidro é resultado da união de óxidos inorgânicos não voláteis. Essa união ocorre por intermédio da fusão de compostos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), alcalinos terrosos ( $\text{CaO}$ ), areia ( $\text{SiO}_2$ ) e outras substâncias, e depende da aplicação que se queira, resultando em uma estrutura atômica não definida, ou seja, desta forma o vidro pode ser considerado material amorfo ou não cristalino (CRISIGIOVANNI, 2010). Variando as quantidades dos óxidos citados anteriormente e acrescentando outros determinados aditivos, as propriedades e as características do vidro podem ser alteradas e assim obtêm-se uma grande variedade de tipos de vidros (GARG, 2007).

A Figura 7 mostra a composição dos óxidos comumente usados como matérias-primas, compostos por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), além de feldspato (NAVARRO, 2003).

Figura 7 - Composição do vidro plano.



Fonte: Adaptado de D'Almeida e Vilhena, 2000.

No Brasil, as indústrias vidreiras têm em seu portfólio chapas de vidro, vidro plano ou *float* (vidro comum, fundido a cerca de  $1000^\circ\text{C}$ , vertido num tanque de estanho liquefeito) e impresso (uma tira de vidro

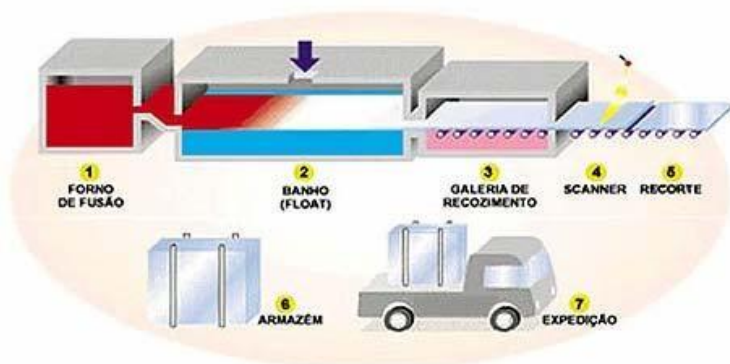
fundido passa entre rolos a 900 °C, desenhos em relevo nos rolos são transferidos ao vidro) (CARAM, 1998; ABRAVIDRO, 2015). Como o resíduo de vidro plano foi utilizado no desenvolvimento deste projeto, torna-se interessante conhecer o processo de formação do vidro plano.

### 3.2.1 Vidro plano

O processo de produção do vidro plano foi desenvolvido por Pilkington em 1959 e ainda é utilizado como padrão mundial para a fabricação deste segmento. Esse processo tem como ideia manter a massa vítrea flutuando sobre um líquido e com isso produzir uma lâmina de vidro. As pesquisas de Pilkington mostraram que o estanho seria eficiente para funcionar como um líquido onde o vidro flutuaria, pois o estanho é bem mais denso que o vidro e continua líquido, não se misturando com ele, nas temperaturas em que se dá o enrijecimento do vidro (de 1100 a 600°C) (LEHMAN, 2001).

No início deste processo, eram produzidos vidros com espessura padrão de 6 mm, com o avanço nas pesquisas sobre eficiência e melhoria de processo chegou-se a espessuras entre 1,8 e 19 mm (AKERMAN, 2000). A Figura 8 ilustra esquematicamente uma planta industrial para a fabricação do vidro plano.

Figura 8 - Ilustração de uma planta industrial de vidro plano.



Fonte: AKERMAN, 2000.

Na fabricação de vidro plano a etapa de preparação/mistura é responsável pela moagem, peneiramento das matérias-primas e pesagem das quantidades corretas de cada óxido. Em seguida, são misturados e



seguem para a fusão dos materiais, em um forno com temperatura de 1600 a 1800 °C. O material torna-se homogêneo e fluido, possibilitando que seja vertido sobre um banho de estranho, onde resfria rapidamente da temperatura de fusão para uma temperatura próxima a 800 °C. Em decorrência desta diminuição de temperatura sua viscosidade é aumentada (MICHELATO, 2007).

Dando continuidade ao processo, o vidro passa pelo recozimento, que é responsável pelo alívio de tensões internas provenientes do processo, em que a temperatura passa de 600 para 100 °C. Após o vidro estar recozido ele é resfriado até temperatura ambiente e é inspecionado automaticamente para a identificação de falhas. Em seguida, o vidro está pronto para ser cortado e comercializado (MICHELATO, 2007).

O vidro plano é formado basicamente por um vitrificante ( $\text{SiO}_2$ ), um fundente ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), um estabilizante ( $\text{CaCO}_3$ ) e alguns óxidos ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (GARG, 2007). O resíduo utilizado neste trabalho é proveniente de vidro plano, sendo que sua composição é semelhante à citada.

### **3.2.1.1 Resíduo de Vidro Plano**

Foram pesquisados dados em duas vidraçarias de Orleans, SC, que utilizam o vidro plano e geram pouco mais de 400 kg de resíduo mensalmente. Esse descarte resulta em mais de 5 toneladas ano, quantidade significativa de resíduo de vidro plano descartado.

A principal característica do vidro é a de ser um material ecologicamente “correto”, pois é 100% reciclável e inerte. O fato de o vidro ser um material inerte o torna não perigoso.

Um quilograma de vidro usado, quando reciclado, transforma-se em um quilograma de vidro novo. Ainda, ao reciclar o vidro economiza-se 30% de energia elétrica além de contribuir para a preservação de recursos naturais (ABRAVIDRO, 2015). Como dito anteriormente, este resíduo foi utilizado em conjunto com o lodo de anodização de alumínio no processo de geopolimerização.

### 3.3 GEOPOLÍMEROS

#### 3.3.1 Definição

Joseh Davidovits, considerado o criador/descobridor deste material, classifica o geopolímero como polímero mineral ou inorgânico, oriundo da síntese dos reagentes, processo chamado de geopolimerização (DAVIDOVITS, 2008; DAVIDOVITS, 2014). Outra classificação, mais recente, considera geopolímeros como polímeros inorgânicos, obtidos da reação de aluminossilicato com uma solução alcalina, sendo o produto da reação caracterizado como materiais ativados alcalinamente (PACHECO-TORGAL et al., 2015). Porém, a consolidação destes materiais ocorre por meio da geopolimerização, um sequenciamento químico que permite mudanças das matérias-primas constituintes.

Em 1978, formalizou-se o desenvolvimento da geopolimerização, realizada por Davidovits. Os geopolímeros inicialmente sintetizados utilizavam na geopolimerização quartzo, caulinita e hidróxido de sódio em concentrações diversas e em temperatura de síntese de 150 °C. Atualmente, os geopolímeros utilizam aluminossilicatos como minerais de partida que, em condições alcalinas promovem reações que possibilitam as ligações Si-O-Al-O (XU e DEVENTER, 2000).

Com base em suas potencialidades (menor emissão de CO<sub>2</sub>, utilização de resíduos sólidos, resistência mecânica, durabilidade, dentre outras), os geopolímeros apresentam diferentes aplicações, e essas aplicações podem ser observadas pelo crescente número de pesquisas relacionadas sobre esse assunto. Neste sentido, alguns pesquisadores vêm estudando alternativas para a utilização deste material em diversos usos. Podem-se destacar algumas aplicações (já estudadas) como citadas a seguir:

- Yan e Crentsil (2012) analisaram as propriedades das argamassas geopoliméricas utilizadas em alvenaria provenientes de lodo de papel. Os resultados indicaram um benefício nas propriedades (retração de secagem, resistência mecânica, absorção de água) desse produto obtido;
- Torres-Carrasco e Puertas (2015) estudaram resíduos de vidro na preparação de geopolímeros, caracterizando-os mecanicamente e microestruturalmente. Os autores evidenciam a possibilidade de

substituição de aluminossilicatos (cinzas volantes) por resíduos de vidro, mostrando um ganho de reatividade nos materiais obtidos;

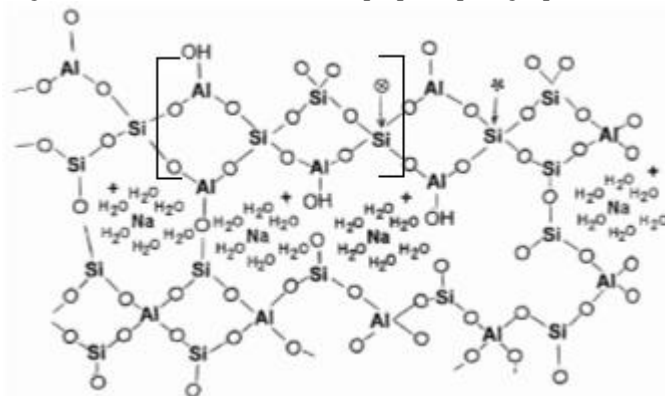
- Zhang et al. (2016) estudaram o comportamento térmico e as propriedades mecânicas da argamassa geopolimérica após a exposição em temperaturas elevadas. Os resultados obtidos pelos autores nas argamassas geopoliméricas mostram um ganho de resistência em baixas temperaturas e se comparadas com as argamassas de concreto, ambas podem ser utilizadas como reparadores de construções;
- Vásquez et al. (2016) investigaram as propriedades do geopolímero a partir de resíduos de demolição de concreto. Após a pesquisa os autores observaram que conforme se utiliza o ativador alcalino esse influenciará diretamente na resistência mecânica dos geopolímeros;

### **3.3.2 Caracterização dos geopolímeros**

São materiais que em sua composição química apresentam  $\text{SiO}_2$  (sílica) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina) combinados com uma solução alcalina (hidróxido, sais de ácidos fracos, sais de ácidos fortes com íon alcalino do tipo sódio (Na), potássio (K), lítio (Li) ou cálcio (Ca)) (PUERTAS, 1995). Esses materiais, sob condições de trabalho mais agressivas de alcalinidade e temperatura (superiores à temperatura ambiente), propiciam a formação de um gel aluminossilicato de sódio hidratado (N-A-S-H), que é a natureza de um geopolímero.

Na Figura 9 tem-se uma representação visual da estrutura geopolimérica, em formato bidimensional.

Figura 9 - Estrutura bidimensional proposta para geopolímero.



Fonte: BARBOSA, MACKENZIE e THAUMATURGO (2000).

A rede formada é de configuração tetraédrica, com carga negativa para o Al e estabelecimento de quatro ligações de oxigênio. O equilíbrio do sistema ocorre por intermédio do metal alcalino presente na solução de ativação (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). A estrutura dos monômeros (identificada na Figura 9 o mero) é composta por três átomos de alumínio (Al), três de silício (Si), dez de oxigênio (O) e duas hidroxilas (OH) como pode ser observada na Figura 9.

As cadeias formadas nos geopolímeros ocorrem pelo compartilhamento de oxigênio, enquanto que nos polímeros orgânicos suas cadeias são formadas pelas ligações entre os átomos de carbono. As temperaturas de sintetização podem variar entre 25 e 100 °C, o que influenciará na cinética de reação e nas suas propriedades mecânicas. O silicato solúvel não gera o endurecimento do material, necessitando-se da utilização de uma fonte de alumínio para que ocorra o endurecimento (WENG et al., 2005).

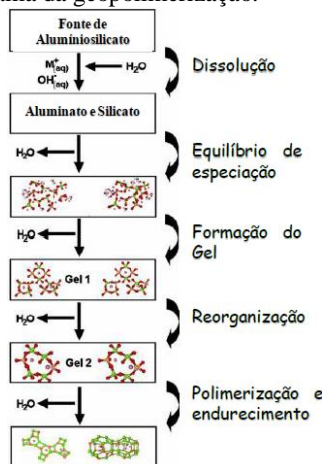
### 3.3.3 Mecanismos de ativação

A reação química que antecede a formação e obtenção do geopolímero é conhecida como ativação alcalina. Entretanto, não corresponde a um estágio último final de reação para os materiais precursores supracitados (DAVIDOVITS, 2014).

Normalmente, os geopolímeros são sintetizados pelo processo sol-gel e utilizam alcóxidos de silício e alumínio em solução de álcool e água como precursores. Com o auxílio de catalisadores ácidos ou

básicos, os grupos alcóxidos são removidos por hidrólise, e substituídos por grupo hidroxilas, com ligações P-O-P, onde o P é o Si ou Al (GIANNOPOULOU e PANIAS, 2007). A síntese geopolimérica é dividida em etapas, conforme o fluxograma da Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma da geopolimerização.



Fonte: NAGEM, 2013.

Na dissolução ocorre a hidrólise do mineral, assim como uma pequena dissolução das espécies de Al e Si da solução alcalina. As hidroxilas atuam como catalisador e o metal como formador da estrutura/rede. No equilíbrio das fases as espécies dissolvidas no meio reagem com os íons de silicato dissolvidos e polimerizam por condensação. Na formação do gel ocorrem a reorganização e polimerização/endurecimento. Estas fases ocorrem rapidamente, logo após o desenvolvimento do gel ocorre à reorganização da estrutura final, polimerizando e endurecendo o produto da reação (DUXSON et al., 2007). Na medida que avança a cinética da reação é liberado calor.

Alguns fatores têm influência sobre a síntese do geopolímero, como a temperatura, o pH e os cátions presentes. Segundo a literatura, temperaturas elevadas, pH básico e pequeno tamanho atômico do cátion metálico alcalino propiciam a etapa de condensação, causando o estágio final da geopolimerização. A etapa de solidificação do geopolímero ocorre por meio de reação química (WENG et al., 2005; DUXSON et al., 2005).

### 3.3.4 Condições de cura

O geopolímero pode ser obtido em temperatura ambiente ou temperaturas elevadas, o que motiva o uso de aquecimento é a obtenção rápida e ganho de resistência. Segundo Hardjito e Ragan (2005), isto ocorre devido à dissolução de certos aluminatos, pois estes precisam de mais energia, acelerando a velocidade de reação e produzindo maior resistência.

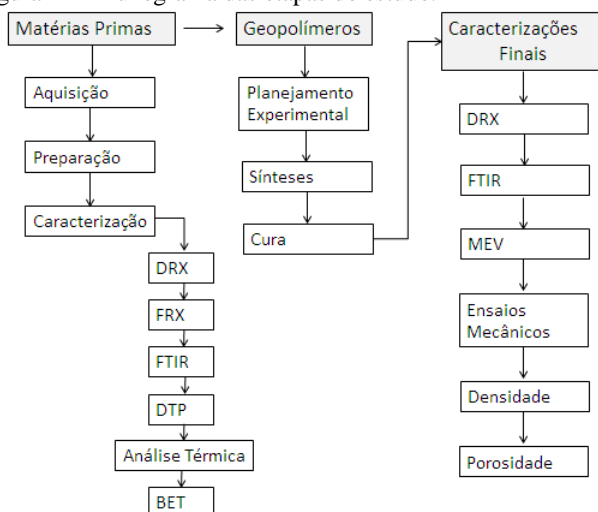
Kirschner e Harmuth (2004) utilizaram como temperatura de cura para sua pesquisa 75 °C por um período de 4 horas e alcançaram um ganho no desempenho mecânico com metacaulim. Esse ganho de resistência foi comparado com outras amostras curadas entre 60 e 90 °C no mesmo tempo. Livi (2013) com 22 horas de cura a 85 °C obteve uma resistência à compressão de 20,62 MPa, durante o 1° dia.

Segundo Novais et al. (2016), a resistência mecânica dos geopolímeros obtidos em sua pesquisa teve um ganho ao curar em estufa. Os autores comentam que a resistência mecânica à compressão dos materiais “curados” em estufa à temperatura de 40°C aumentou de 7 para 28 dias de cura.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental deste trabalho foi realizado no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), localizado no Parque Científico e Tecnológico (i-parque) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). A seguir são apresentados os materiais e métodos que foram utilizados para obtenção dos geopolímeros e as técnicas de caracterização utilizadas nos resíduos e nos geopolímeros. Na Figura 11 apresenta-se o fluxograma das atividades realizadas no estudo.

Figura 11 - Fluxograma das etapas do estudo.



Fonte: Do Autor, 2017.

### 4.1 MATERIAIS

Foram utilizados dois resíduos para a síntese dos geopolímeros, resíduo de anodização de alumínio e resíduo da utilização de vidro plano. O primeiro resíduo foi adquirido em uma empresa da região da AMREC, Associação dos Municípios da Região Carbonífera de Santa Catarina, que trabalha com este segmento. O resíduo de vidro foi coletado em vidraçarias no município de Orleans, SC, e são oriundos das sobras de vidro plano utilizado na fabricação de janelas, portas, mesas, quadros e divisórias sanitárias.

Para a síntese do geopolímero foi utilizada solução aquosa 10 mol/L de hidróxido de sódio de grau analítico (NOVAIS et al., 2016; NATH, MAITRA e KUMAR, 2016), da marca Cromoline Química Fina. A água utilizada na solução aquosa de hidróxido de sódio foi deionizada em um deionizador da marca SPLabor, modelo SP-050C. Utilizou-se água deionizada no trabalho com o intuito de evitar a inserção de outros íons metálicos na reação, os quais poderiam influenciar no resultado obtido.

Na geopolimerização o silicato de sódio utilizado é proveniente da marca Manchester Química do Brasil S.A., com relação entre os óxidos  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 2,10-2,20.

Com a finalidade de comparar as características da pasta geopolimérica obtida, utilizou-se um material padrão. Na procura por um material, buscou-se um cimento sem adições de outras cargas (material pozolânico, escória granulada de alto forno e material carbonático), para que isso não influenciasse nas propriedades medidas. Sendo assim, o cimento comercial Portland CPI foi o escolhido para servir de comparação.

## 4.2 MÉTODOS

O estudo foi dividido em duas etapas interdependentes: a preparação dos resíduos e as sínteses geopoliméricas. Além dessas etapas, as propriedades do geopolímero são dependentes de variáveis abordadas e avaliadas no estudo.

### 4.2.1 Preparação dos resíduos

Os resíduos foram devidamente preparados para síntese dos geopolímeros e sua preparação ocorreu separadamente. O lodo de anodização passou por um processo de secagem em temperatura de 100 °C por 48 h, em uma estufa da marca Sterilifer, modelo SX 1.5 DTMS. Após a secagem, o resíduo foi destorroado por 30 minutos em um moinho de jarros da marca Cienlab. Em seguida, peneirou-se o resíduo em malha 32 *mesh*.

O resíduo de vidro plano inicialmente foi fragmentado em tamanhos menores, utilizando um moinho de mandíbulas da marca Pavitest, modelo I4198. Dando continuidade à preparação deste resíduo, o mesmo foi moído, usando um moinho de jarros da marca Certech, modelo CV 240 por um período de 120 minutos. Em seguida, o resíduo foi peneirado em uma peneira com malha 32 *mesh*. Com a realização



destas metodologias de preparação dos resíduos, ambos estavam devidamente aptos para as sínteses geopoliméricas.

#### 4.2.2 Síntese de geopolímero

As sínteses geopoliméricas consistiram na mistura física dos materiais em estudo. Neste caso, os resíduos preparados de vidro plano e de lodo de anodização, a solução de hidróxido de sódio 10 mol/L e o silicato de sódio foram misturados utilizando um planejamento experimental do tipo mistura com restrições. A quantidade mínima e máxima dos reagentes em massa é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Quantidades em massa de matéria-prima.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Valor mínimo (%)</b>	<b>Valor máximo (%)</b>
Solução NaOH	20,00	27,50
Silicato de Sódio	20,00	27,50
Resíduo de Vidro	11,25	15,00
Lodo de Anodização	33,75	45,00

Fonte: Do Autor, 2017.

A Equação 5 mostra a restrição imposta ao estudo, sendo esta restrição referente à massa total dos resíduos utilizados na geopolimerização.

$$\% \text{Resíduo de vidro} + \% \text{Lodo de anodização} \leq 60,00\% \quad (\text{Equação 5})$$

A restrição imposta ao estudo resultou em 10 composições diferentes mais o ponto central (C) replicado. O ponto central refere-se a uma composição intermediária entre as variáveis e a restrição imposta. Para apresentar uma melhor confiabilidade estatística, o autor fez o ponto central em duplicata. Os geopolímeros foram sintetizados segundo o planejamento experimental apresentado na Tabela 3, que mostra as variáveis do estudo e as razões molares das composições.

Tabela 3 - Planejamento experimental utilizado no estudo com os percentuais em massa.

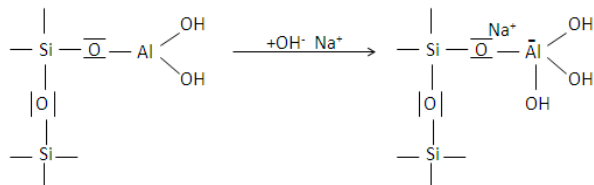
Comp.	NaOH (%)	Sil. Sódio (%)	Res. Vid. (%)	L. Anod. (%)
01	11,25	41,25	27,50	20,00
02	11,25	41,25	20,00	27,50
03	11,25	33,75	27,50	27,50
04	15,00	45,00	20,00	20,00
05	15,00	37,50	27,50	20,00
06	15,00	37,50	20,00	27,50
07	15,00	33,75	27,50	23,75
08	15,00	33,75	23,75	27,50
09	11,25	45,00	23,75	20,00
10	11,25	45,00	20,00	23,75
11C	13,12	39,38	23,75	23,75
12C	13,12	39,38	23,75	23,75

Fonte: Do Autor, 2017.

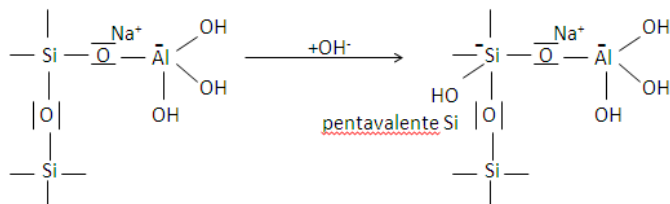
Como é exposto na Tabela 3, o presente trabalho teve como variáveis para a obtenção dos geopolímeros a quantidade em massa dos resíduos, de silicato de sódio e da solução de hidróxido de sódio. A geopolymerização foi realizada adicionando os líquidos (solução NaOH + silicato de sódio) em uma argamassadeira (marca EMIC , modelo AG-5) deixando misturar por 1 min em agitação leve, em seguida, adicionou-se os sólidos (lodo de anodização + resíduo vidro plano) previamente misturados entre si na síntese, permanecendo em agitação severa por um período de 10 min.

Com base nos reagentes anteriormente citados, objetivou-se a formação da cadeia geopolimérica segundo as etapas a seguir, as quais foram obtidas por DAVIDOVITS, 2015.

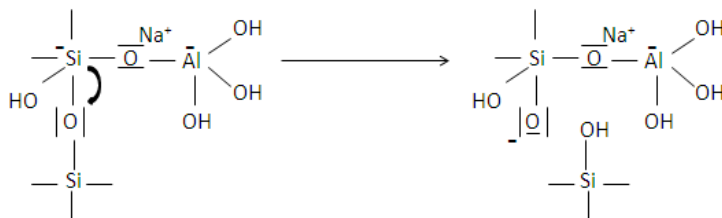
Etapa 1 – Formação de Al tetravalente no grupo lateral sialato equivalente ao monômero, segundo o conceito iônico.



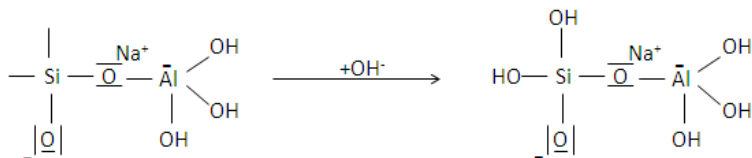
Etapa 2 – A dissolução alcalina inicia com a adição da base OH<sup>-</sup> ao átomo de silício, que então pode estender sua esfera de valência ao estado pentavalente.



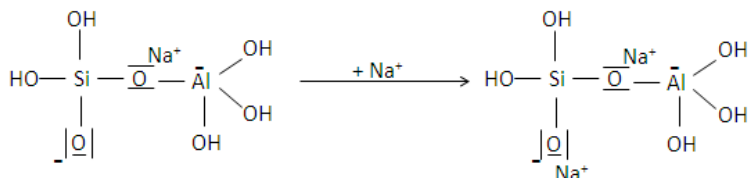
Etapa 3 – O curso subsequente da reação pode ser explicado pela ruptura do oxigênio siloxano via transferência do elétron do Si ao O e formação de silanol intermediário Si-OH e de siloxo básico Si-O<sup>-</sup>.



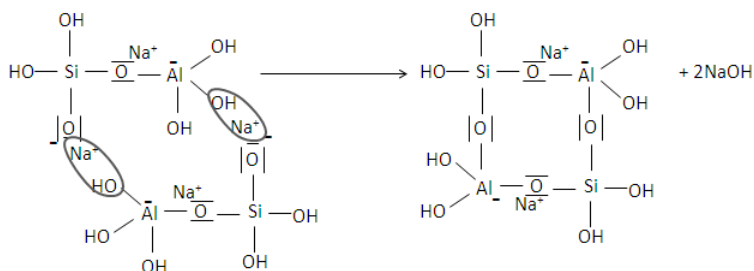
Etapa 4 – Formação adicional de grupos silanol Si-OH e isolamento da molécula de ortossilato, a primeira unidade da geopolimerização.



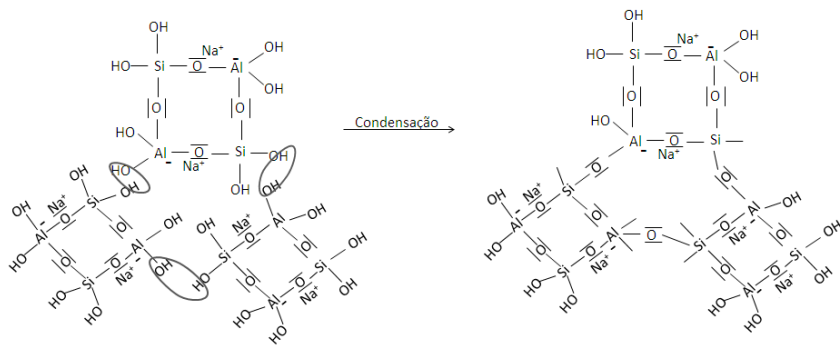
Etapa 5 – Reação do siloxo básico Si-O<sup>-</sup> com o cátion sódio Na<sup>+</sup> e formação da ligação terminal Si-ONa.



Etapa 6 – Coordenação entre o Si-ONa e o hidroxil alumínio OH-Al, com produção de NaOH, criação da estrutura ciclodissilato, pela qual o álcali NaOH é liberado e reage novamente.



Etapa 7 – Policondensação do 3-ciclodissilato na rede da hidrossodalita, ou seja, Na-poli(sialato) com subunidades quadráticas e hexagonais.



A Tabela 4 refere-se às razões molares utilizadas no estudo.

Tabela 4 - Razões molares das composições geopoliméricas.

<b>Comp.</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Na/Si</b>	<b>Na/Al</b>	<b>H<sub>2</sub>O/Na</b>
01	4,42	0,39	1,73	9,22
02	2,81	0,46	1,30	9,32
03	3,15	1,42	4,48	2,33
04	3,96	1,91	7,55	2,53
05	4,41	1,50	7,55	2,53
06	2,70	1,80	4,86	2,53
07	3,62	1,44	5,20	2,53
08	2,87	1,57	4,52	2,53
09	4,33	1,72	7,47	2,38
10	3,36	1,88	6,32	2,38
11C	3,49	1,65	5,76	2,45
12C	3,49	1,65	5,76	2,45

Fonte: Do Autor, 2017.

Após a síntese geopolimérica estar finalizada, os geopolímeros foram acondicionados para cura em uma estufa (marca Sterilifer, modelo SX 1,5 DTMS) a 45 °C por um período de 7, 28 e 90 dias de cura (Novais et al., 2016; Nath, Maitra e Kumar, 2016).

Para fazer o estudo comparativo entre a resistência mecânica dos geopolímeros obtidos utilizou-se um material referência, que neste caso foi o cimento Portland CPI. Utilizou-se a mesma argamassadeira utilizada nas geopolimerizações, em agitação leve, por 10 min. A razão utilizada (água/cimento) foi de 1,5.

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1 Espectrometria de Difração de raios X (DRX)

Buscou-se por intermédio dessa técnica de caracterização a identificação de possíveis fases cristalinas presentes nos materiais em estudos bem como nos geopolímeros sintetizados. Também utilizou-se a

técnica para a obtenção do percentual de cristalinidade dos geopolímeros.

Para este estudo foi utilizado um difratômetro Bruker modelo D2 Phaser, com radiação incidente  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), potência de 2,2 kW e aceleração de 60 kV, varredura  $2\theta$  de  $(3,5 \text{ a } 80^\circ)$ , e velocidade  $1^\circ/\text{min}$ .

#### **4.3.2 Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

A análise química por espectrometria de fluorescência de raios X realizada neste trabalho buscou identificar os óxidos presentes em cada material utilizado. Para isso, utilizou-se um espectrômetro S2 Ranger Bruker. As amostras foram preparadas como pérolas fundidas em tetraborato de lítio, metodologia padrão utilizada pelo laboratório.

Para complementar a análise química, realizou-se uma análise elementar CHNS/O, em um equipamento da empresa Perkin Elmer, modelo *Series II Analyser* 2400. Essa análise foi realizada para verificar a presença dos elementos químicos citados, já que a metodologia utilizada para o ensaio de fluorescência não permitiu essa verificação.

#### **4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier**

Realizou-se a caracterização por espectroscopia no infravermelho com a finalidade de se identificar as ligações químicas presentes nos materiais utilizados e a ligação química que comprova a formação dos geopolímeros.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de FTIR marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. A análise foi realizada por transmitância, com uma velocidade de  $0,2 \text{ cm/s}$  e uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  com intervalo de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ . Para o ensaio, utilizou-se brometo de potássio (KBr) juntamente com as amostras, ambos, com mesma quantidade em massa para cada análise em presença de ar atmosférico.

#### **4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Realizou-se a caracterização por microscopia eletrônica de varredura objetivando a identificação de possíveis fissuras, poros e a visualização da estrutura dos geopolímeros sintetizados. Outro recurso da técnica, foi a comparação entre diferentes tempos de cura.

Neste trabalho foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol modelo JSM 6390, com uma tensão aplicada de 10, 15 e 25 kV, utilizando um detector de elétrons secundários (SE). As amostras antes de serem caracterizadas foram recobertas com ouro para que estas se tornem condutivas e assim possibilite a caracterização.

#### **4.3.5 Distribuição do tamanho de partícula (DTP)**

A determinação da distribuição de tamanho de partículas é utilizada para a medição dos tamanhos das partículas e a sua distribuição na amostra ensaiada.

Utilizou-se nesta pesquisa um equipamento CILAS, modelo 990, para a determinação do tamanho de partícula. Este equipamento permite medir intervalos de tamanhos de partículas de 0,20 a 500  $\mu\text{m}$ .

#### **4.3.6 Determinação da resistência mecânica**

Realizou-se o ensaio de compressão uniaxial, o qual consiste em se aplicar duas forças de compressão sobre o mesmo eixo, concentradas e opostas, a um material cilíndrico. As forças atuantes no ensaio acabam gerando tensões ao longo do diâmetro do corpo de prova cilíndrico (DE SOUSA, 2013).

Para esta caracterização foram moldados 5 corpos de prova por formulação e para cada tempo de cura. O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios universal da marca EMIC, modelo DL 30000, com taxa de aplicação de carga de 1 mm/min.

#### **4.3.7 Análise térmica (ATD/TG)**

Utilizando a análise térmica buscou-se identificar eventos endotérmicos ou exotérmicos, assim como a perda ou ganho de massa dos resíduos.

A análise térmica diferencial e termogravimétrica realizada foi feita utilizando um analisador simultâneo DTG/DTA/DSC da empresa Netzsch Instruments, modelo STA 449 F3 Jupiter. A atmosfera empregada foi a de ar sintético, com uma faixa de temperatura entre 25 até 1000 e 1200  $^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### **4.3.8 Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

A técnica de caracterização Brunauer, Emmet e Teller BET consiste na adsorção física de um gás inerte ( $N_2$ ) a baixas temperaturas. Por meio da isoterma de BET, é possível determinar a área superficial dos resíduos em estudo.

Utilizou-se um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200e para a determinação da área superficial dos materiais.

#### **4.3.9 Periculosidade dos resíduos**

Este trabalho utilizou resíduos oriundos de setores industriais, sendo assim surgiu a necessidade de avaliar a periculosidade destes resíduos. Para avaliar os resíduos em uso, utilizou-se a norma ABNT NBR 10004:2004, que trata da classificação dos resíduos sólidos.

Segundo a norma citada, os resíduos devem ser submetidos a ensaios de lixiviação respeitando a metodologia descrita pela norma ABNT NBR 10005:2004 e de solubilidade segundo a norma ABNT NBR 10006:2004. Para a realização dos ensaios vigentes nas respectivas normativas, foram utilizados os requisitos estabelecidos pela norma de amostragem de resíduos sólidos ABNT NBR 10007:2004. As análises foram realizadas no Laboratório GreenLab Análises Químicas e Toxicológicas, localizado em Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

#### **4.3.10 Densidade aparente**

O ensaio de densidade aparente realizado nas composições geopoliméricas e no cimento CPI, no qual, pela força de empuxo determina-se a densidade aparente. Inicialmente as amostras foram impermeabilizadas utilizando um óleo fugante (marca Hidrorepell, modelo 302 (0.9)) com um período de 24 h de antecedência.

A medida de densidade da água foi ajustada conforme a sua temperatura ( $19 \pm 2^\circ C$ ). As peças foram pesadas utilizando uma balança Shimadzu, modelo AUY 220. Posterior à pesagem das peças, as mesmas foram imersas individualmente em água. Efetuou-se esse procedimento três vezes para aumentar a confiabilidade do resultado.

O próprio equipamento utilizado fornece o valor da densidade aparente da amostra em  $g/cm^3$ , o qual utiliza a fórmula da Equação 6.



$$\rho_{AP} = \frac{m \cdot \rho_{H2O} \cdot \rho_{Parafina}}{M' \cdot \rho_{Parafina} - m_{Parafina} \cdot \rho_{H2O}} \quad (\text{Equação 6})$$

$\rho_{AP}$  = Densidade aparente do geopolímero ( $\text{g/cm}^3$ );

$\rho_{Parafina}$  = Densidade da parafina ( $\text{g/cm}^3$ );

$\rho_{H2O}$  = Densidade da água na temperatura do experimento ( $\text{g/cm}^3$ );

$m$  = Massa do geopolímero (g);

$m_{Parafina}$  = Massa da parafina que impermeabilizou o suporte (g);

$M'$  = Massa de água deslocada pelo geopolímero (g).

#### 4.3.11 Densidade real

A densidade real das composições geopoliméricas e do cimento CPI foi obtida a partir da técnica de picnometria a hélio. Para a técnica citada, utilizou-se um equipamento da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e.

O aparelho utilizou gás hélio para determinar o volume real do material. A densidade real foi calculada pela razão entre a massa do geopolímero e o volume de gás hélio necessário para preencher a cavidade.

#### 4.3.12 Porosidade

A porosidade das amostras das composições geopoliméricas e do cimento CPI foi mensurada pela relação dos valores obtidos na densidade aparente pela densidade real. Conforme demonstrado pela Equação 7.

$$P = \left( 1 - \frac{\rho_{AP}}{\rho_{real}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

$P$  = Porosidade (%);

$\rho_{AP}$  = Densidade aparente do geopolímero ( $\text{g/cm}^3$ );

$\rho_{real}$  = Densidade real ( $\text{g/cm}^3$ ).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos da caracterização dos resíduos utilizados na pesquisa, das formulações dos geopolímeros e do material padrão estrutural.

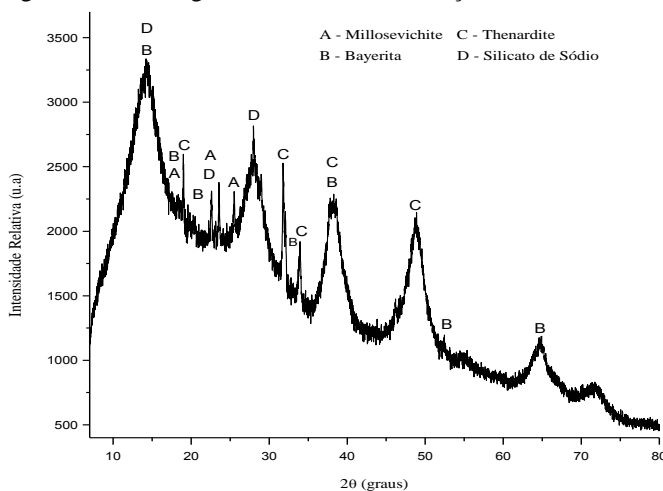
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 5.1.1 Lodo de anodização

##### 5.1.1.1 Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)

Na Figura 12 tem-se o resultado da difração de raios X do lodo de anodização seco.

Figura 12 - Difratoograma do lodo de anodização seco.



Fonte: Do Autor, 2017.

O resultado do difratograma da Figura 12 mostra uma baixa cristalinidade para a amostra analisada (aproximadamente 23%). Identificou-se o sulfato de alumínio (millosevichita,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , JCPDS: 30-43), a bayerita (que é uma forma cristalina polimorfa do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , JCPDS: 20-11), também chamada de  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ . Identificou-se ainda o sulfato de sódio (thenardita,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , JCPDS: 5-631) e o silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , JCPDS:16-818).

A identificação da fase bayerita é aceitável, a mesma forma-se no processo de corrosão do alumínio metálico em meio alcalino (LEFÈVRE et al., 2002). As demais fases presentes também eram esperadas em virtude da técnica de separação do lodo nos efluentes gerados pelo processo de anodização.

### 5.1.1.2 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

Os resultados mensurados para a determinação do percentual de umidade do lodo de anodização no estado de fornecimento estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Umidade do lodo de anodização no estado fornecido.

<b>Amostra</b>	<b>Teor de umidade (%)</b>
1	76,0
2	76,4
3	77,1
4	76,4
5	77,2
$\bar{X}$	76,4
$\sigma$	0,5

Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se um elevado teor de umidade neste resíduo (76,4%). Esse teor está relacionado com a sua origem, pois foi realizada a coleta logo após a etapa de filtragem dos efluentes do processo de anodização.

A Tabela 6 apresenta a composição química do lodo de anodização seco em termos de quantidade em massa dos óxidos presentes.

Tabela 6 - Análise química do lodo de anodização seco.

<b>Análise Química (% em massa)</b>	
<b>Óxidos</b>	<b>Quantidade (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	3,6%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,2%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3%
CaO	0,2%
MgO	0,8%
Na <sub>2</sub> O	13,7%
BaO	0,1%
SrO	0,1%
*P.F	22,1%

\*1000 °C por 1 h.

Fonte: Do Autor, 2017.

O resultado apresentado na análise química realizada no lodo de anodização mostra como principal óxido constituinte do resíduo o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com um teor de 58,2%. O elemento alumínio tem origem principalmente na etapa de decapagem durante o processo de tratamento de superfície. O óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) é o segundo elemento com maior quantidade em massa presente no lodo de anodização, sendo este proveniente dos banhos alcalinos, realizados no processo de anodização, onde se utiliza o hidróxido de sódio como agente de processo. Observar-se a presença de outros elementos em uma menor quantidade, se comparada com os comentados anteriormente.

A composição química deste lodo assemelha-se com as verificadas na literatura (MARTINS, 2006; SARTOR, 2006; PEREIRA et al., 2008; LEITE, 2008; MORAES et al., 2012, FLORIANO, 2014). A maior discrepância encontrada em relação a estes trabalhos está relacionada ao teor de SO<sub>x</sub>. Com exceção dos resultados de Sartor (2006) e Floriano (2014) os demais citam a presença de SO<sub>x</sub>, em suas amostras. No resíduo utilizado neste trabalho não foram identificadas concentrações significantes de SO<sub>x</sub> na composição química, o que era previsto devido à metodologia utilizada para o ensaio. Entretanto, para verificar a existência ou ausência deste composto no lodo utilizado foi realizado um ensaio duplicado em um equipamento de análise elementar CHNS/O, da empresa Perkin Elmer, modelo *Series II Analyser* 2400. A média dos resultados obtidos no ensaio está presente na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado em % mássico da análise elementar (CHNS/O) do lodo de anodização.

Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre
0,8	3,3	0,3	3,6

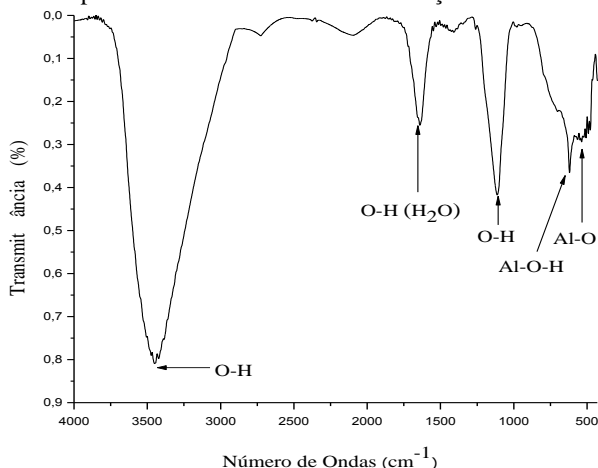
Fonte: Do Autor, 2017.

Como pode ser visto pela Tabela 7, 7,9% refere-se ao material orgânico encontrado na amostra. O elemento químico enxofre está presente em um teor semelhante a outros trabalhos que utilizaram o mesmo lodo, porém com outras origens (MARTINS, 2006; CORREIA, 2005). Este elemento provavelmente está ligado ao oxigênio, dando origem à molécula  $\text{SO}_x$ . Os resultados mostrados pela análise química do lodo de anodização e o CHNS demonstram o potencial para a sua utilização como matéria-prima para a obtenção de geopolímeros. Este resíduo apresenta como constituinte majoritário o composto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , elemento necessário para que ocorra a geopolimerização.

### 5.1.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 13 apresenta os espectros de infravermelho detalhados para as faixas  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  referente à amostra de lodo de anodização seco.

Figura 13 - Espectro de FTIR do lodo de anodização seco.



Fonte: Do Autor, 2017.

Ao analisar a Figura 13, observa-se que o espectro da amostra do lodo de anodização seco apresentou as seis bandas de vibração de estiramento relativas ao grupo das hidroxilas (O-H) em  $3620\text{ cm}^{-1}$ ,  $3575\text{ cm}^{-1}$ ,  $3525\text{ cm}^{-1}$ ,  $3450\text{ cm}^{-1}$ ,  $3442\text{ cm}^{-1}$  e  $3410\text{ cm}^{-1}$  (TSUCHIDA et al., 1989; ÁLVAREZ-AYUSO e NEGTEREN, 2005; DU et al., 2009; CAUMON et al., 2009, FLORIANO, 2014). As bandas comentadas anteriormente são características da ligação OH presente na fase *bayerita*. Os resultados apresentados estão muito próximos aos resultados obtidos por Caumon et al. (2009) e Floriano (2014). A banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  é característica das vibrações de estiramento da ligação O-H ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (ÁLVAREZ-AYUSO e NEGTEREN, 2005;; DU et al., 2009). Outras bandas de estiramento (O-H) são apresentadas em  $1112\text{ cm}^{-1}$  (TSUCHIDA et al., 1989).

Álvarez-ayuso e Negteren (2005) e Floriano (2014) comentam a absorção em  $618\text{ cm}^{-1}$  e  $616\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, referente a ligação Al-OH. Observou-se esta banda na Figura 13 em  $619\text{ cm}^{-1}$ . Na região de  $535\text{ cm}^{-1}$  ocorre absorção referente ao estiramento da ligação Al-O na unidade do octaedro  $\text{AlO}_6$ , apresentado por Du et al. (2009) e Floriano (2014).

#### 5.1.1.4 Distribuição do tamanho de partícula - DTP

Os resultados da distribuição do tamanho de partícula apresentaram uma ampla faixa de tamanho vista na Tabela 8, sendo que 90% da amostra possui um diâmetro menor que  $55,9\text{ }\mu\text{m}$ . O diâmetro médio para a amostra foi de  $28,1\text{ }\mu\text{m}$ .

Tabela 8 - Distribuição de tamanho de partícula do lodo de anodização seco.

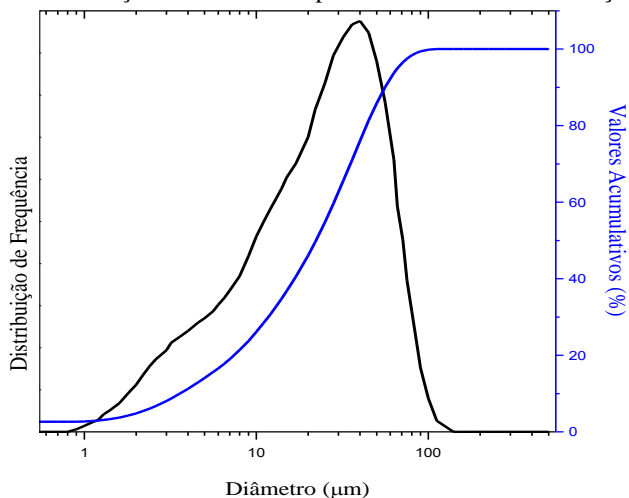
Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	
10% abaixo de	3,59
50% abaixo de	22,2
90% abaixo de	55,9
Médio	28,1

Fonte: Do Autor, 2017.

A distribuição de tamanho de partícula (Figura 14) mostrou que o lodo utilizado possui uma distribuição grosseira quando comparado com outros lodos de anodização presentes na literatura (SARTOR, 2006; MORAES et al., 2012). Nos estudos citados o lodo de anodização apresentou tamanhos médios das partículas entre  $7,07$  a  $14,52\text{ }\mu\text{m}$ .

A grande diferença nas distribuições de tamanhos de partículas pode estar relacionada com a presença do flocculante utilizado para o processo de tratamento do efluente da empresa. A presença destes aditivos dificulta a dispersão das partículas (FLORIANO, 2014). Porém, não influenciou no trabalho, visto que o material passou por uma etapa de moagem.

Figura 14 - Distribuição de tamanho de partícula do lodo de anodização seco.



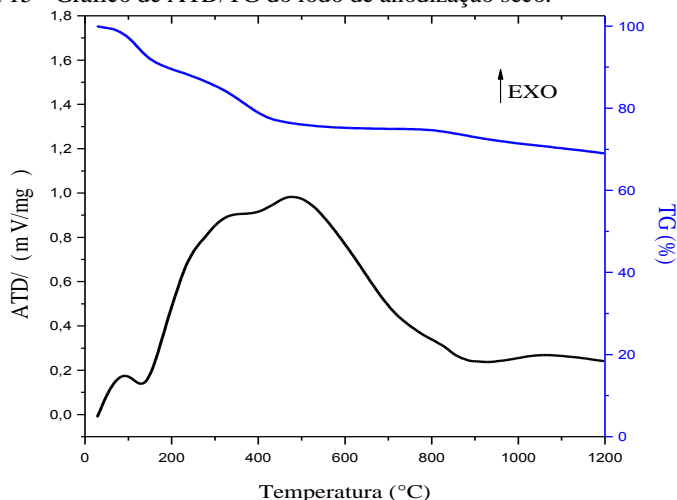
Fonte: Do Autor, 2017.

#### 5.1.1.5 Análise térmica – ATD/TG

Observa-se pela análise da Figura 15 que ocorreu uma perda de massa significativa (10%) entre 200 e 500 °C, a qual foi atribuída à decomposição de hidroxilas, confirmando os resultados de perda ao fogo.



Figura 15 - Gráfico de ATD/TG do lodo de anodização seco.



Fonte: Do Autor, 2017.

A curva de ATD mostrou um pico endotérmico a aproximadamente 186 °C, que pode corresponder à liberação da água de de hidratação.

Os sulfatos de alumínio não estavam presentes em quantidades significativas, já que houve uma pequena inflexão endotérmica entre 800 e 900 °C que pode corresponder à decomposição de sulfato de alumínio. Pequenas alterações nas curvas TGA provavelmente significam menor presença deste sal solúvel, como fora relatado com o resultado do CHNS (RIBEIRO et al; 2007).

A perda de massa não chegou a 100% devido terminar a análise em uma temperatura de 1200°C, e muitos são materiais inorgânicos e decompõem-se a temperaturas acima das utilizadas no ensaio.

#### 5.1.1.6 BET

A área específica da amostra seca do lodo de anodização foi determinada pelo método BET, resultando em uma área de 135,88 m<sup>2</sup>/g. Comparou-se o resultado da área específica com outros lodos estudados por outros pesquisadores. Os resultados de Novais et al. (2016) mostraram uma grande disparidade da área específica do lodo de anodização. Em sua pesquisa, os autores utilizaram seis diferentes lodos de anodização, sendo que a área específica variou entre 29,62 e 153,51

m<sup>2</sup>/g. Moraes et al. (2012), utilizaram em sua pesquisa um lodo de anodização com área específica de 4,21 m<sup>2</sup>/g.

As variações nas áreas específicas do lodo de anodização estão atribuídas às variáveis presentes no processo de tratamento superficial do alumínio (anodização).

### 5.1.1.7 Periculosidade do lodo de anodização

Os resultados referentes às análises de lixiviação e de solubilidade do lodo de anodização, resíduo proveniente do processo de tratamento superficial do alumínio, para a sua classificação segundo a Norma ABNT NBR 10004:2004 estão apresentados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente. Para a realização desse ensaio o laboratório de Espectrometria de Emissão Óptica em Argônio Induzido à Plasma por RF (ICP – OES) utiliza um equipamento da Thermo Scientific – Modelo ICAP 6300 DUO.

Segundo o que rege a norma ABNT NBR 10005:2004, Classificação de Resíduos Sólidos, item Lixiviado, anexo F, os resultados obtidos na lixiviação do lodo de anodização apresentados na Tabela 9 satisfazem os limites permitidos em norma. Apesar dos valores estarem abaixo dos permitidos em norma, esses materiais são bioacumuladores e dessa forma deve-se tomar a devida cautela.

Tabela 9 - Análise do lodo de anodização *in natura* segundo norma ABNT NBR 10.005/2004.

Parâmetros	Resultados	Unidade	Valor Referência
Arsênio	<0,006	mg/L	1,0
Bário	0,97	mg/L	70,0
Cádmio	<0,001	mg/L	0,5,0
Chumbo	<0,007	mg/L	1,0
Cromo	0,06	mg/L	5,0
Fluoreto	<0,05	mg/L	150,0
Mercurio	<0,0002	mg/L	0,1
Prata	<0,005	mg/L	5,0
Selênio	<0,013	mg/L	1,0

Fonte: Do Autor, 2017.

Avaliou-se o resíduo (resultados na Tabela 10) segundo a norma ABNT. NBR 10006:2004, Classificação de Resíduos Sólidos, item de Solubilizado, anexo G. Observa-se que as concentrações do alumínio,

ferro, manganês, sódio e sulfatos presentes no lodo de anodização, ultrapassam os limites máximos regidos pela norma.

Tabela 10 - Análise do lodo de anodização *in natura* segundo norma ABNT NBR 10.006/2004.

<b>Parâmetros</b>	<b>Resultados</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor Referência</b>
Alumínio	204,0	mg/L	0,2
Arsênio	<0,006	mg/L	0,01
Bário	0,034	mg/L	0,7
Cádmio	<0,001	mg/L	0,005
Chumbo	0,009	mg/L	0,01
Cianeto	<0,004	mg/L	0,07
Cloreto	56,2	mg/L	250,0
Cobre	0,035	mg/L	2,0
Cromo	0,0044	mg/L	0,05
Fenóis totais	<0,003	mg/L	0,01
Ferro	0,481	mg/L	0,3
Fluoreto	<0,05	mg/L	1,5
Manganês	0,174	mg/L	0,1
Mercurio	<0,0002	mg/L	0,001
Nitrato	<0,20	mg/L	10,0
Prata	<0,006	mg/L	0,05
Selênio	<0,013	mg/L	0,01
Sódio	1483,0	mg/L	200,0
Sulfato Total	4589,0	mg/L	250,0
Sufactantes	<0,1	mg/L	0,5
Zinco	0,171	mg/L	5,0

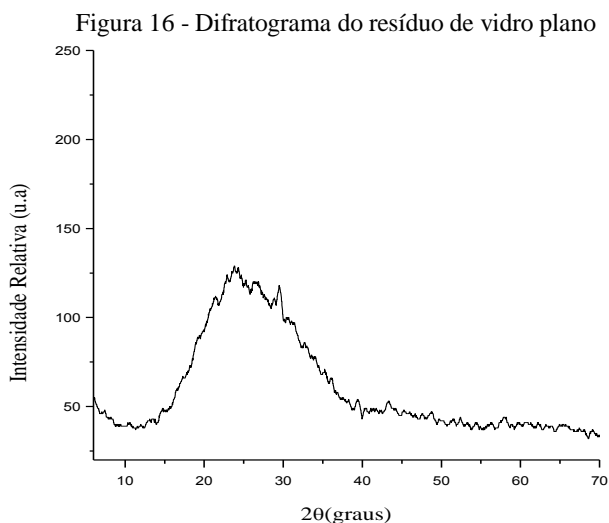
Fonte: Do Autor, 2017.

O resíduo gerado quando se realiza o tratamento do efluente da anodização, segundo a norma NBR 10004, classifica-se como resíduo classe II A. Em decorrência desse resíduo não ser inerte, o mesmo deve-se ser descartado em aterros específicos. Para o seu manejo, deve-se utilizar os equipamentos de proteção individual (luvas, máscara, calçado fechado e óculos), pois pode ocorrer à contaminação e essa causar grandes danos. Este resíduo não se enquadra nas características de periculosidade da classe I, tais como patogenicidade, inflamabilidade, corrosividade e reatividade.

## 5.1.2 Resíduo de vidro plano

### 5.1.2.1 Análise mineralógica por difração de raios X - DRX

O difratograma de raios X referente ao vidro reciclado moído mostrado pela Figura 16 é característico de um material amorfo, onde não há picos de difração. Observam-se halos característicos de materiais que não possuem ordem estrutural atômica de longo alcance.



Fonte: Do Autor, 2017.

Nota-se ainda na Figura 16 a presença de um halo entre 15° e 40° para o vidro, indicando a presença de fases amorfas. Não há a presença de fases cristalinas quando se obtém o vidro (BARROS, SENE E MARTINELLI, 2012).

### 5.1.2.2 Análise química por fluorescência de raios X - FRX.

O resíduo de vidro plano utilizado é constituído principalmente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . Os óxidos  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  estão presentes em grandes quantidades, o que caracteriza como sendo um vidro sodo-cálcico. A análise química do vidro pode ser observada na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise química do resíduo de vidro plano

<b>Análise Química (% em massa)</b>	
<b>Óxidos</b>	<b>Quantidade (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	72,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
CaO	9,5
K <sub>2</sub> O	0,2
MgO	3,1
Na <sub>2</sub> O	13,7
BaO	0,1
SrO	0,1
*P.F	0,1

\*1000°C por 1 h.

Fonte: Do Autor, 2017.

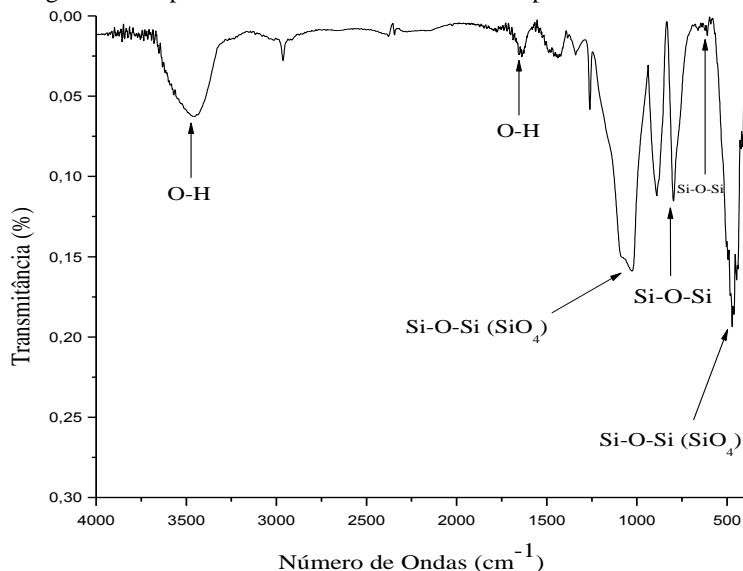
Os óxidos de sódio e cálcio são os principais modificadores de rede presentes no vidro. O Na<sub>2</sub>O é responsável por dar fluidez e solubilidade ao vidro, já o CaO, presente em grande quantidade, tem por função evitar que o vidro seja solúvel (NAVARRO, 2003).

Este resíduo apresentou uma quantidade considerável de óxido de magnésio, MgO, óxido alcalino terroso que ajuda a aumentar a durabilidade do vidro. A perda de massa total em 60 min na temperatura de 1000°C foi de 0,1%.

### 5.1.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 17 apresenta o espectro de infravermelho detalhado para as faixas 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup> referente à amostra de resíduo de vidro plano. A análise do espectro do infravermelho do resíduo de vidro evidencia uma semelhança com trabalhos da literatura (SONG et al., 2009 e MARTIN et al., 2007).

Figura 17 - Espectro de FTIR do resíduo de vidro plano



Fonte: Do Autor, 2017.

O trabalho de Song et al. (2009) identificou uma banda de absorção na região de  $1080\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração da ligação Si-O-Si. Na Figura 17 observa-se uma banda na região de  $1027\text{ cm}^{-1}$ . Essa vibração refere-se ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si do tetraedro de sílica ( $\text{SiO}_4$ ).

O trabalho de Martin et al. (2007) identificou as bandas de absorção próximas a  $797\text{ cm}^{-1}$ , relativas à flexão das ligações. No espectro da Figura 17, observa-se a banda descrita anteriormente. Por último, o espectro mostra bandas em torno de  $609\text{ cm}^{-1}$ , referentes à deformação das ligações do tetraedro de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), o autor supracitado identifica essa deformação na região de  $693\text{ cm}^{-1}$ . A banda  $471\text{ cm}^{-1}$  no espectro pode ser atribuída à flexão das vibrações da ligação Si-O-Si ( $\text{SiO}_4$ ) (Song et al, 2009).

#### 5.1.2.4 Distribuição do tamanho de partícula - DTP

Os resultados obtidos na distribuição do tamanho de partícula apresentaram uma larga faixa de tamanho. Na Tabela 12 têm-se as

frações retidas e seus respectivos tamanhos para 120 min de moagem do resíduo de vidro plano.

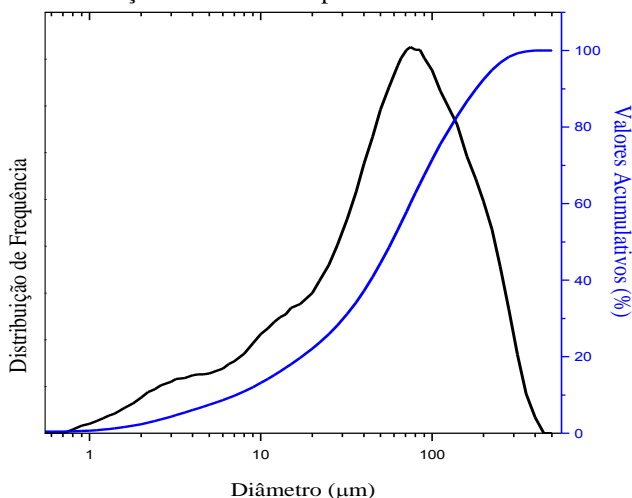
Tabela 12 - Distribuição de tamanho de partícula do vidro moído em 120min.

<b>Diâmetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
10% abaixo de	7,17
50% abaixo de	58,11
90% abaixo de	180,74
Médio	78,40

Fonte: Do Autor, 2017.

Conforme a Tabela 12, 90% da amostra possui um diâmetro menor que 180,7  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio da amostra foi de 78,4  $\mu\text{m}$ . A distribuição de tamanho de partícula (Figura 18) mostrou que o resíduo de vidro plano moído utilizado possui uma distribuição grosseira quando comparado com outros resíduos presentes na literatura (Liu et al., 2016).

Figura 18 - Distribuição de tamanho de partícula do vidro moído em 120 min.



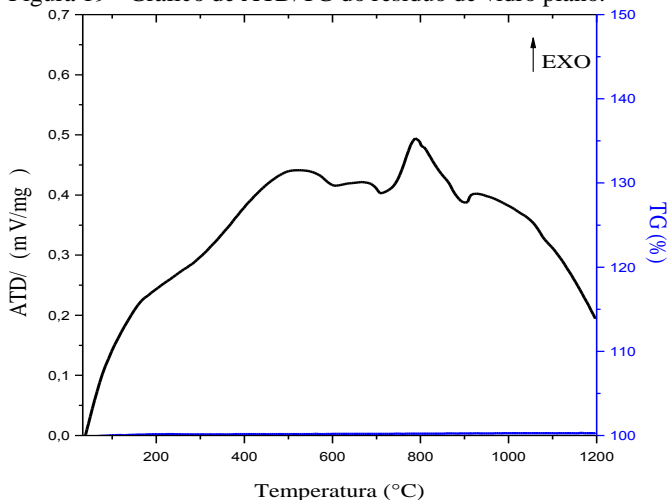
Fonte: Do Autor, 2017.

### 5.1.2.5 Análise térmica - ATD/TG

Ao analisar a curva de TG da Figura 19, referente à análise térmica do resíduo de vidro plano, observa-se um leve ganho de massa entre 150 °C e 800 °C aproximadamente, na ordem de 0,03%. Este

ganho de massa é desprezível, provavelmente decorrente de limitação da técnica de caracterização.

Figura 19 - Gráfico de ATD/TG do resíduo de vidro plano.



Fonte: Do Autor, 2017.

O comportamento da curva de DTA do resíduo de vidro plano é caracterizado por um pico endotérmico a 590,2°C, sendo a transição vítrea do material. Um pico exotérmico foi identificado a aproximadamente 787,5°C, este é característico da cristalização do vidro (REIS, 2007).

### 5.1.2.6 BET

A área específica da amostra moída por um tempo de 120 min do resíduo de vidro plano foi determinada pelo método BET. A área resultou em 0,114 m<sup>2</sup>/g.

### 5.1.3 Cimento Portland - CPI

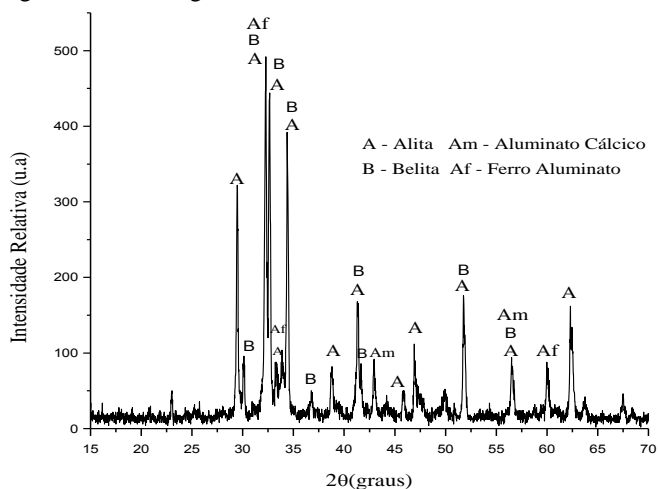
#### 5.1.3.1 Análise mineralógica por difração de raios X - DRX

O difratograma da amostra de cimento Portland (Figura 20) comercial (CP I) apresentou grande quantidade da fase cristalográfica halita (C<sub>3</sub>S, JCPDS: 49-0442). Essa grande quantidade de halita resulta



em uma maior hidratação do cimento em menor tempo e, consequentemente, maior resistência (TAYLOR, 1990; SIMÃO, 2016).

Figura 20 - Difratograma do cimento Portland CP I.



Fonte: Do Autor, 2017.

No difratograma do cimento Portland (CP I), Figura 20, observa-se também outras fases cristalinas características do material. Tem-se a fase belita ( $C_2S$ , JCPDS: 33-0302), além dos aluminatos tricálcico ( $C_3A$ , JCPDS: 38-1429) e férrico tetracálcico ( $C_4AF$ , JCPDS: 30-0226).

### 5.1.3.2 Análise química por fluorescência de raios X - FRX

A composição química do cimento Portland CPI é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - Análise química do cimento CPI

<b>Análise Química (% em massa)</b>	
<b>Óxidos</b>	<b>Quantidade</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4
CaO	65,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6
K <sub>2</sub> O	0,8
MgO	4,7
MnO	0,1
Na <sub>2</sub> O	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
SiO <sub>2</sub>	19,5
TiO <sub>2</sub>	0,3
*P.F.	1,3

\*1000 °C por 1 h.

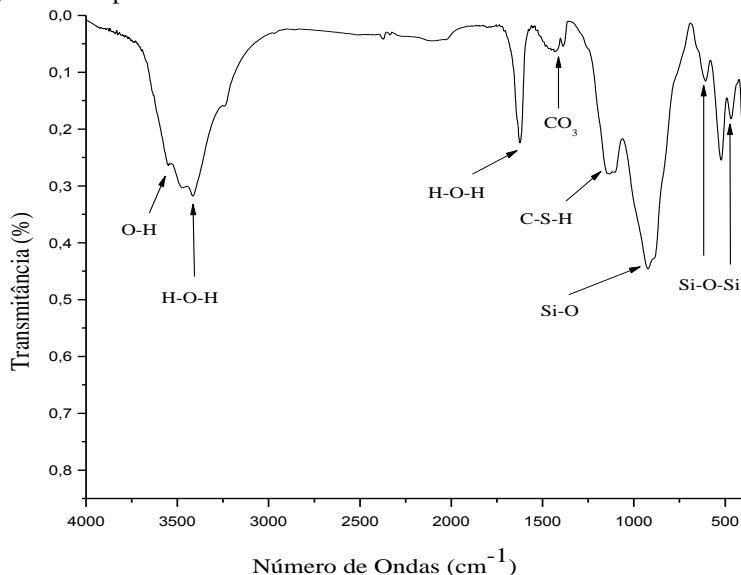
Fonte: Do Autor, 2017.

O resultado da análise química (Tabela 13) realizada no cimento mostra que o maior constituinte é o óxido de cálcio (CaO). O óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de magnésio (MgO) e o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são os demais óxidos majoritários presentes no cimento. A perda de massa total do cimento durante 60 min na temperatura de 1000 °C foi de 1,3%.

### 5.1.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 21 apresenta o espectro de infravermelho detalhado para as faixas 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup> referente à amostra de cimento Portland (CPI).

Figura 21 - Espectro de FTIR do cimento Portland CPI.



Fonte: Do Autor, 2017.

O espectro da amostra de cimento apresentou bandas em 3555 e 3451  $\text{cm}^{-1}$ , e de 1624  $\text{cm}^{-1}$ , identificados como sendo os estiramentos e as vibrações das ligações químicas O-H e H-O-H (LEE, 2002). Essas bandas são correspondentes à água molecular e quimicamente ligada. O pico em 1435  $\text{cm}^{-1}$  foi caracterizado como bandas de carbonato (C-O). Os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) foram identificados em 1131  $\text{cm}^{-1}$  (HIDALGO et al., 2007).

O pico em 921  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído às vibrações Si-O e a região entre 609 e 468  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à flexão da vibração Si-O-Si, que é influenciada pelo ângulo do tetraedro Si-O-Si (HIDALGO et al., 2007; ANDERSEN, 2003).

#### 5.1.3.4 Distribuição do tamanho de partícula - DTP

O resultado da distribuição do tamanho de partícula para o cimento CPI apresentou uma pequena faixa de tamanho, se comparada com os outros materiais utilizados. 90% da amostra possui um diâmetro menor que 45,6  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio para a amostra foi de 21,6  $\mu\text{m}$  conforme pode ser observado na Tabela 14.

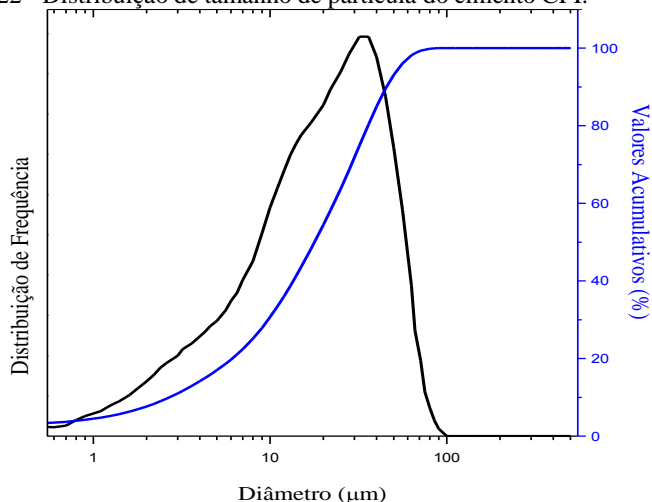
Tabela 14 - Distribuição de tamanho de partícula do cimento CPI.

<b>Diâmetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
10% abaixo de	2,69
50% abaixo de	17,8
90% abaixo de	45,6
Médio	21,6

Fonte: Do Autor, 2017.

A distribuição do tamanho de partícula (Figura 22) mostra uma pequena faixa de distribuição. Ao comparar com outros trabalhos, este mostra uma semelhança na distribuição de tamanho com os de Bentza et al. (1999) e de Komabayashi e Larz (2013).

Figura 22 - Distribuição de tamanho de partícula do cimento CPI.

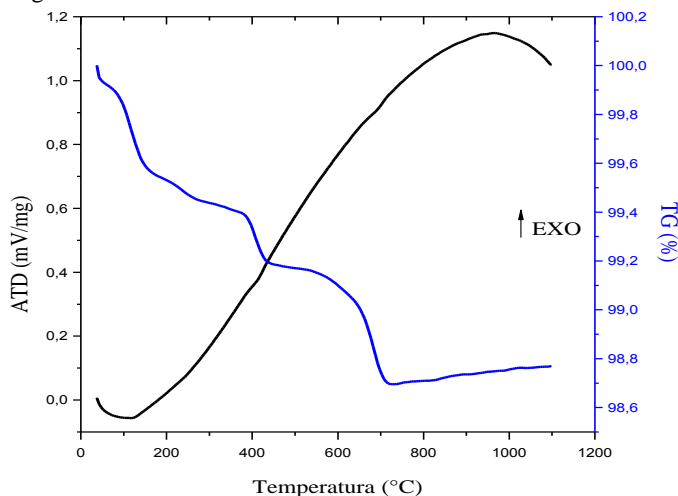


Fonte: Do Autor, 2017.

### 5.1.3.5 Análise térmica – ATD/TG

Analisando o gráfico da Figura 23, referente à análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra de cimento Portland CPI, nota-se um evento endotérmico em 140°C. Este evento refere-se à decomposição da *gipsita*, aditivo retardante do tempo de pega (CUNHA, 2012).

Figura 23 - Gráfico de DTA/TG do cimento Portland CPI



Fonte: Do Autor, 2017.

Como o cimento Portland CPI é um material sem adições, como citado anteriormente, após a reação da decomposição da *gipsita*, houve um largo pico exotérmico entre 250 e 850 °C referente à sua decomposição.

### 5.1.3.6 BET

O resultado de BET para o cimento Portland CPI mostra uma área específica de 1.107 m<sup>2</sup>/g. A área específica medida atende à norma ABNT NBR 05732 (ABNT, 1991), norma referente às características que o cimento Portland CPI deve apresentar.

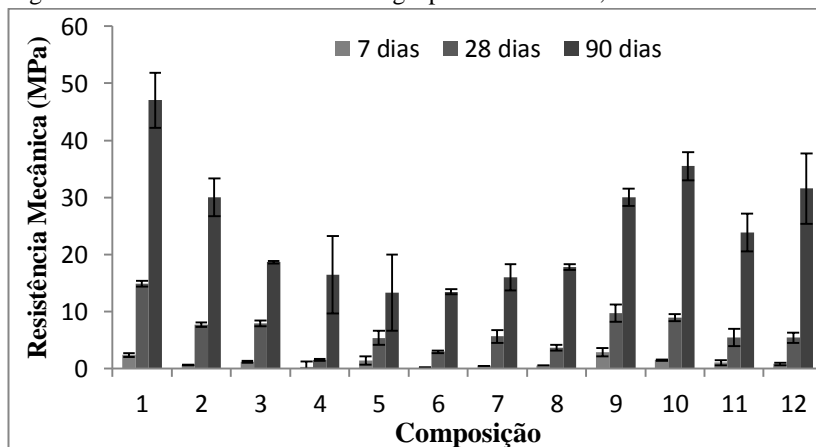
Após analisar todos os resultados referentes à caracterização dos materiais, pode-se observar a presença dos elementos químicos necessários para a geopolimerização. O que evidenciou a possibilidade de geopolimerização.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

### 5.2.1 Determinação da resistência mecânica

A resistência mecânica dos geopolímeros sintetizados foi medida em um ensaio mecânico de compressão. O gráfico da Figura 24 refere-se às composições geopoliméricas com 7, 28 e 90 dias de cura.

Figura 24 - Resistência mecânica dos geopolímeros com 7, 28 e 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

As composições geopoliméricas, em geral, apresentaram uma baixa resistência mecânica à compressão com 7 dias de cura. Essa baixa resistência mecânica ocorreu em virtude dos geopolímeros não estarem “curados”, os mesmos, estavam “visivelmente úmidos”. A maior resistência mecânica foi encontrada na composição 09, sendo de  $2,85 \pm 0,8$  MPa..

A literatura também evidenciou uma baixa resistência mecânica dos resultados encontrados para 7 dias de cura. Porém, nos estudos encontrados os pesquisadores utilizaram outros precursores na síntese geopolimérica (PELISSER et al., 2013, HAJJAJI et al., 2013; NOVAIS et al., 2016; TIMAKUL, RATTANAPRASI e AUNGKAVATTANA, 2016).

A análise de variância para a resistência mecânica com 7 dias de cura está presente na Tabela 15. O teste de variância é um estudo estatístico, consiste na verificação de uma diferença significativa entre as médias do estudo e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Percebeu-se uma boa confiabilidade dos resultados: o fator p é de 0,003 para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,97%, estatisticamente adequada para a análise do efeito dos componentes do geopolímero sobre a sua resistência. x

Tabela 15 - Análise de variância da resistência mecânica com 7 dias de cura.

<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Linear</b>	<b>5,9521</b>	<b>3</b>	<b>1,98404</b>	<b>10,922</b>	<b>0,00335</b>	<b>0,80370</b>
Total	7,4052	11	0,67320			
Ajustado						

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade; R<sup>2</sup> = ajuste ao modelo.

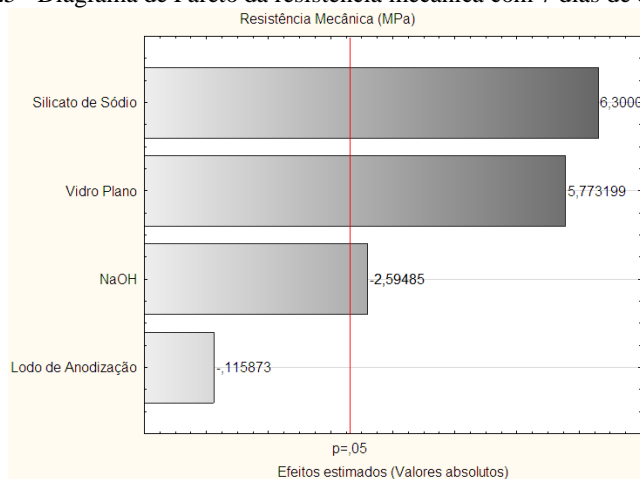
Fonte: Do Autor, 2017.

Deve ser observado que para a resistência mecânica o único modelo analisado é o linear, pois no planejamento de misturas com restrições este é o único modelo que pode ser analisado. Assim, para a resistência mecânica com 7 dias de cura, o modelo mais significativo é o linear, com uma confiabilidade de 99,97%.

A Figura 25 apresenta o diagrama de Pareto para a resistência mecânica à compressão com 7 dias de cura. O diagrama de Pareto é um gráfico de barras que ordena a frequência com que ocorrem os eventos. Tem como maior utilidade a facilidade de visualizar e identificar as causas ou problemas mais importantes do planejamento. Pode-se perceber que os fatores apresentam grande confiabilidade para a resistência mecânica, acima de 95%.

Observa-se uma grande confiabilidade dos resultados para os fatores: o fator p para o resíduo de vidro plano (0,00042), solução de NaOH (0,03) e silicato de sódio (0,00023) para a função linear indica uma confiabilidade de 99,99%, 97,00% e 99,99% para a análise do efeito das variáveis do estudo sobre a resistência mecânica a 7 dias, respectivamente. O fator lodo de anodização não apresentou confiabilidade estatística dos resultados.

Figura 25 - Diagrama de Pareto da resistência mecânica com 7 dias de cura.



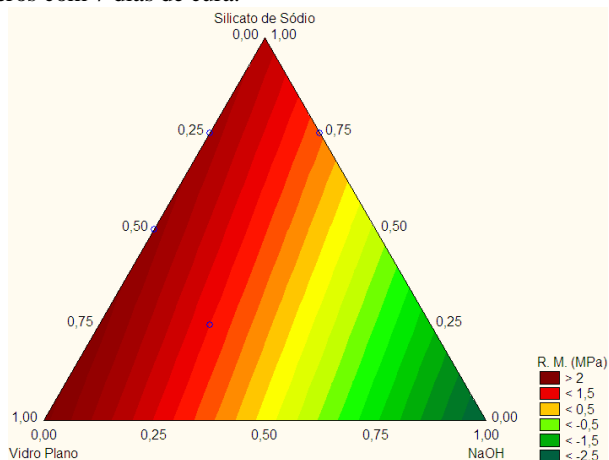
Fonte: Do Autor, 2017.

Como pode ser observado no diagrama de Pareto, o silicato de sódio e o resíduo de vidro plano influenciam positivamente na resistência mecânica dos geopolímeros com 7 dias de cura. A solução de hidróxido de sódio (NaOH) também influencia na resistência mecânica, entretanto, de forma negativa, ou seja, diminui a resistência mecânica dos geopolímeros.

A Figura 26 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a resistência mecânica dos geopolímeros com 7 dias de cura. O gráfico de superfície de resposta é uma ferramenta matemática muito útil para a otimização de processos/características nos quais se tem a influência de vários fatores.



Figura 26 - Gráfico de superfície de resposta para a resistência mecânica dos geopolímeros com 7 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

No gráfico de superfície de resposta observa-se que a resistência mecânica aumenta conforme se utiliza silicato de sódio e resíduo de vidro plano, utilizando o valor mínimo de lodo de anodização (20,00%). O uso da solução de hidróxido de sódio nas composições reduz a resistência mecânica do material. A Equação 10 refere-se à Equação de regressão do modelo linear, a qual, melhor representa a resistência mecânica com 7 dias de cura.

$$RM = + (2,8 \cdot X_{Vidro\ Plano}) - (2,55 \cdot X_{NaOH}) + (1,93 \cdot X_{Silicato\ de\ Sódio}) \quad (\text{Equação 10})$$

Observou-se um aumento na resistência mecânica dos geopolímeros com um tempo superior de cura. O aumento da resistência mecânica é resultado da cura dos geopolímeros. Entretanto, com 28 dias de cura, as composições geopoliméricas não estavam completamente curadas. A melhor resistência mecânica foi encontrada na composição geopolimérica 01, sendo  $14,83 \pm 0,5$  MPa.

Novais et al. (2016), obtiveram uma resistência mecânica à compressão com 28 dias de cura semelhante à encontrada na composição 01. Entretanto, os autores utilizaram matérias-primas

diferentes das utilizadas neste estudo. O geopolímero sintetizado por Hajjaji et al. (2013), apresentou uma resistência mecânica inferior a composição 01, porém os precursores da geopolymerização foram diferentes dos utilizados nesta pesquisa.

A Tabela 16 apresenta a análise de variância para a resistência mecânica dos geopolímeros com 28 dias de cura. Pela análise de variância para a resistência mecânica com 28 dias de cura percebeu-se uma boa confiabilidade dos resultados: o fator p é de 0,002 para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,98%, estatisticamente adequada para a análise do efeito dos componentes do geopolímero sobre a sua resistência.

Tabela 16 - Análise de variância da resistência mecânica com 7 dias de cura.

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
<b>Linear</b>	<b>114,784</b>	<b>3</b>	<b>38,2616</b>	<b>12,688</b>	<b>0,00207</b>	<b>0,826335</b>
Total	138,908	11	12,6280			
Ajustado						

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade; R<sup>2</sup> = ajuste ao modelo.

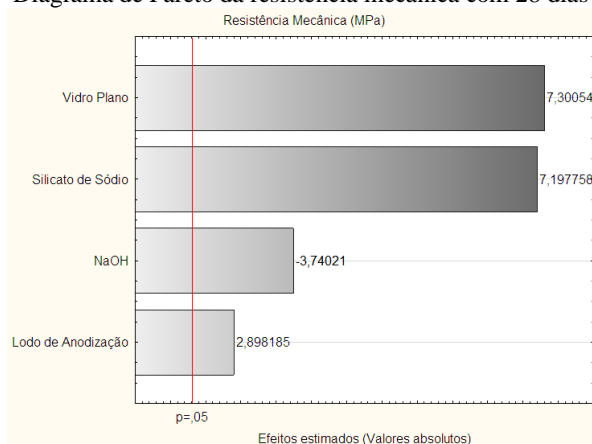
Fonte: Do Autor, 2017.

Deve ser ressaltado que para a resistência mecânica com 28 dias de cura o único modelo analisado é o linear. Como foi citado, no planejamento de misturas com restrições este é o único modelo que pode ser analisado. Assim, para a resistência mecânica com 28 dias de cura, o modelo mais significativo é o linear, com uma confiabilidade de 99,98%.

A Figura 27 apresenta o diagrama de Pareto para a resistência mecânica à compressão com 28 dias de cura. Pode-se perceber que os fatores apresentam grande confiabilidade para a resistência mecânica, acima de 95%.

Observa-se uma grande confiabilidade dos resultados para os fatores: o fator p para o resíduo de vidro plano (0,00008), lodo de anodização (0,02), solução de NaOH (0,005) e silicato de sódio (0,00009) para a função linear indica uma confiabilidade de 99,99%, 98,00%, 99,95% e 99,99% para a análise do efeito das variáveis do estudo sobre a resistência mecânica a 28 dias, respectivamente.

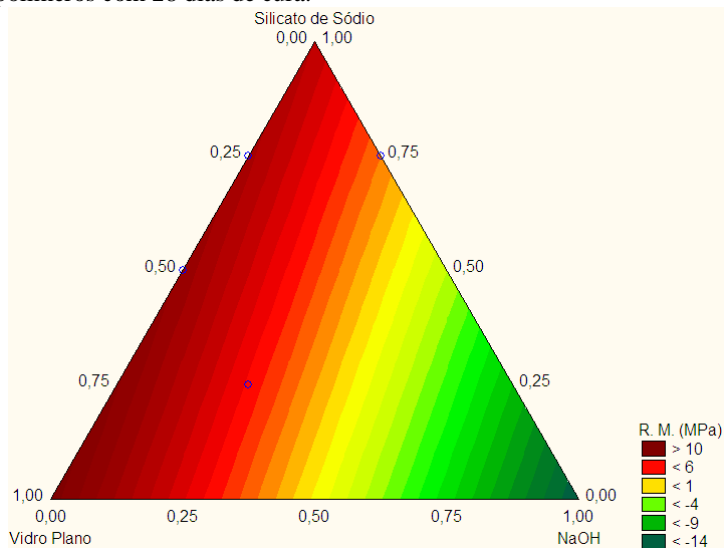
Figura 27 - Diagrama de Pareto da resistência mecânica com 28 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

Como pode ser observado no diagrama de Pareto, o resíduo de vidro plano, silicato de sódio e o lodo de anodização influenciam positivamente na resistência mecânica dos geopolímeros com 28 dias de cura. A solução de hidróxido de sódio (NaOH) também influencia na resistência mecânica, entretanto, de forma negativa. Isso é comprovado pelo desempenho da composição 01, esta composição apresentava grandes percentuais de vidro plano e silicato de sódio, e uma quantidade pequena de NaOH. A Figura 28 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a resistência mecânica dos geopolímeros com 28 dias de cura.

Figura 28 - Gráfico de superfície de resposta para a resistência mecânica dos geopolímeros com 28 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

No gráfico de superfície de resposta observa-se que a resistência mecânica com 28 dias de cura aumenta conforme se utiliza vidro plano e silicato de sódio, com um percentual mínimo de 20,00% de lodo de anodização para a composição. O uso da solução de hidróxido de sódio (NaOH) nas composições reduz a resistência mecânica do material. A Equação 11 refere-se à regressão do modelo linear, o qual melhor representou a resistência mecânica com 28 dias de cura.

RM =

$$+(14,55 \cdot X_{\text{Vidro Plano}}) - (14,98 \cdot X_{\text{NaOH}}) + (8,98 \cdot X_{\text{Silicato de Sódio}})$$

(Equação 11)

Com 90 dias de cura, observou-se um aumento na resistência mecânica dos geopolímeros se comparada com 7 e 28 dias de cura. A resistência mecânica para os geopolímeros teve variação entre as composições, sendo de  $13,30 \pm 6,72$  MPa para a menor resistência à

compressão (composição 05) e de  $47,02 \pm 4,82$  MPa, para a maior resistência à compressão (composição 01).

Alguns trabalhos presentes da literatura mostram resistências inferiores e semelhantes à encontrada nesse estudo, entretanto, cada estudo teve sua particularidade, ou seja, composições tiveram percentuais diferentes de seus componentes, os materiais foram diferentes, bem como as temperaturas de cura (TIMAKUL, RATTANAPRASI e AUNGKAVATTANA, 2016; NOVAIS, 2016).

A Tabela 17 apresenta a análise de variância para a resistência mecânica dos geopolímeros com 90 dias de cura. Pela análise de variância percebeu-se uma boa confiabilidade dos resultados: o fator p é de 0,02 para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 98,00%, estatisticamente adequada para a análise do efeito dos componentes do geopolímero sobre a sua resistência.

Tabela 17 - Análise de variância da resistência mecânica com 90 dias de cura.

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
<b>Linear</b>	<b>806,419</b>	<b>3</b>	<b>268,8064</b>	<b>5,4253</b>	<b>0,024889</b>	<b>0,6704</b>
Total	1202,787	11	109,3442			
Ajustado						

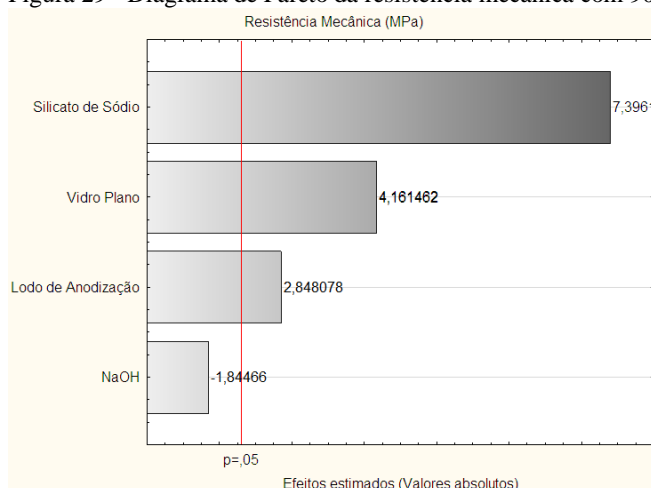
Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade; R<sup>2</sup> = ajuste ao modelo.

Fonte: Do Autor, 2017.

Deve ser ressaltado que para a resistência mecânica com 90 dias de cura o único modelo analisado é o linear. Como foi supracitado, no planejamento de misturas com restrições este é o único modelo que pode ser analisado. Assim, para a resistência mecânica com 90 dias de cura, o modelo mais significativo é o linear, com uma confiabilidade de 98,00%. A Figura 29 apresenta o diagrama de Pareto para a resistência mecânica à compressão com 90 dias de cura.

Observa-se uma grande confiabilidade dos resultados para os fatores: o fator p para o resíduo de vidro plano (0,003), lodo de anodização (0,02) e silicato de sódio (0,00008) para a função linear indica uma confiabilidade de 99,97%, 98,00% e 99,99%, respectivamente, para a análise do efeito das variáveis do estudo sobre a resistência mecânica com 90 dias de cura.

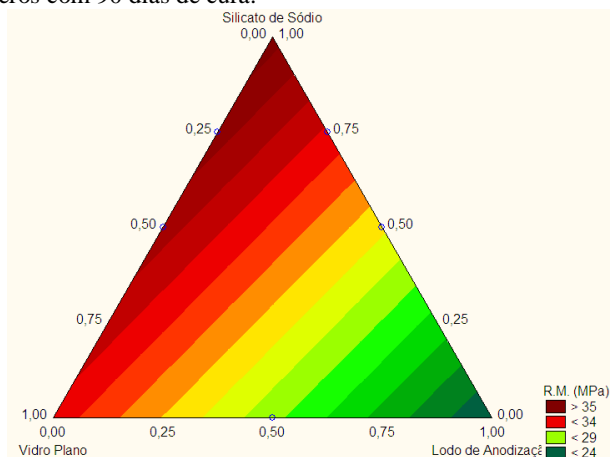
Figura 29 - Diagrama de Pareto da resistência mecânica com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

Como pode ser observado no diagrama de Pareto, o resíduo de vidro plano, silicato de sódio e o lodo de anodização influenciam positivamente na resistência mecânica dos geopolímeros. A solução de hidróxido de sódio (NaOH) não mostrou influência na resistência mecânica. A Figura 30 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a resistência mecânica dos geopolímeros com 90 dias de cura.

Figura 30 - Gráfico de superfície de resposta para a resistência mecânica dos geopolímeros com 90 dias de cura.



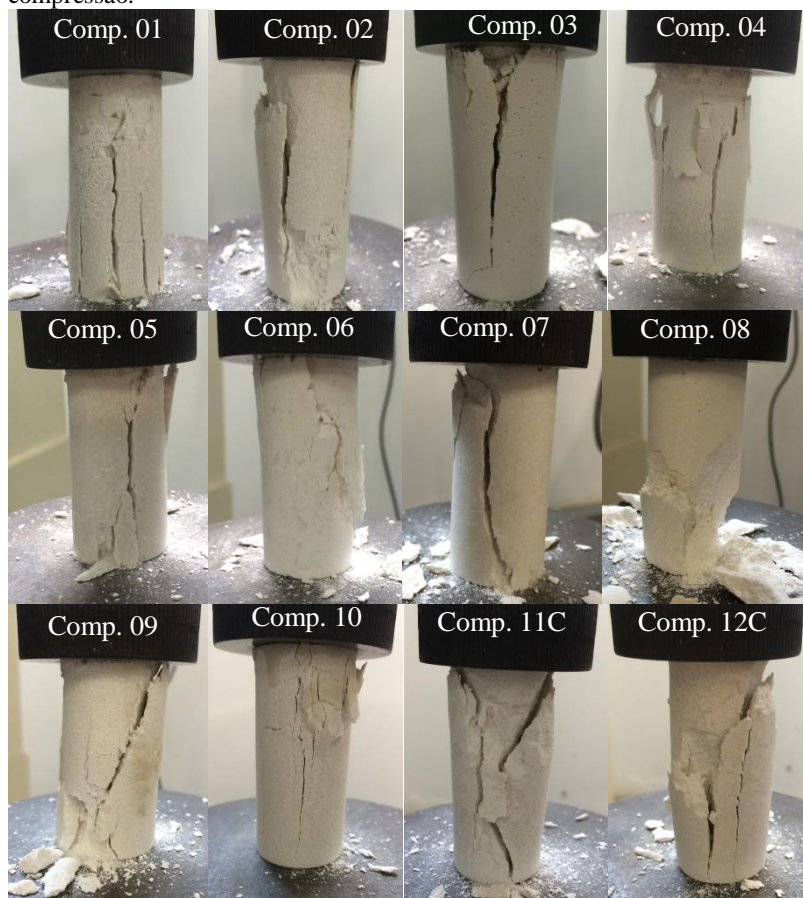
Fonte: Do Autor, 2017.

No gráfico de superfície de resposta observa-se que a resistência mecânica com 90 dias de cura aumenta conforme se utiliza lodo de anodização e silicato de sódio, com um percentual mínimo de 11,25% de hidróxido de sódio para a composição. A Equação 12 refere-se à regressão do modelo linear, que melhor representou a resistência mecânica com 90 dias de cura.

$$RM = +(33,61 \cdot X_{\text{Vidro Plano}}) + (23,00 \cdot X_{\text{Lodo de anodização}}) + (37,42 \cdot X_{\text{Silicato de Sódio}}) \quad (\text{Equação 12})$$

A Figura 31 refere-se às composições geopoliméricas com 90 dias de cura no ensaio mecânico de compressão. A forma de ruptura em “cone” foi observado.

Figura 31 - Geopolímeros com 90 dias de cura no ensaio mecânico de compressão.



Fonte: Do Autor, 2017.

O estudo comparativo entre o material referência (cimento Portland CPI) e as composições geopoliméricas está presente na Tabela 18.



Como pode se observar a resistência inicial (7 dias de cura) do material referência é superior à obtida com os geopolímeros. Isso se deve à evolução do processo de cura, que no cimento CPI ocorre mais rápido quando comparado com os geopolímeros.

Tabela 18 - Resistência mecânica das composições geopoliméricas e do cimento CPI

<b>Comp.</b>	<b>7 dias (MPa)</b>	<b><math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b>28 dias (MPa)</b>	<b><math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b>90 dias (MPa)</b>	<b><math>\sigma</math> (MPa)</b>
01	2,37	0,34	14,83	0,52	47,02	4,82
02	0,64	0,06	7,69	0,36	29,98	3,31
03	1,16	0,18	7,94	0,50	18,65	0,22
04	0,32	0,88	1,52	0,20	16,45	6,78
05	1,39	0,69	5,37	1,28	13,30	6,72
06	0,18	0,02	2,93	0,20	13,44	0,47
07	0,45	0,04	5,63	1,10	15,95	2,31
08	0,53	0,02	3,65	0,48	17,75	0,53
09	2,85	0,78	9,69	1,51	29,98	1,49
10	1,45	0,14	8,90	0,60	35,46	2,52
11C	1,04	0,45	5,39	1,51	23,81	3,29
12C	0,78	0,19	5,39	0,89	31,54	6,20
CPI	9,22	0,39	13,51	2,90	18,92	2,84

Fonte: Do Autor, 2017.

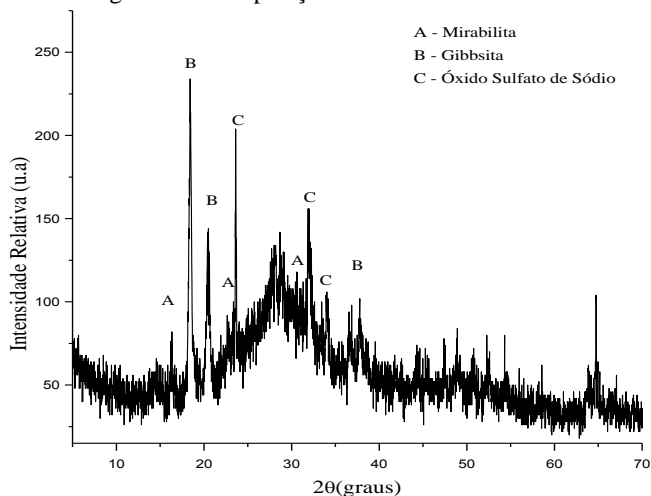
Ao analisar um meio tempo de cura para os geopolímeros, 28 dias de cura, algumas composições dos geopolímeros apresentam resistências inferiores à obtida com o material de referência. Porém, a composição 01 apresentou resistência superior, dessa forma, necessita-se de tempos maiores para a cura dos geopolímeros.

Os resultados para 90 dias de cura das composições geopoliméricas mostra um aumento exponencial das resistências mecânicas obtidas com 28 dias. Ao se comparar os resultados com o material de referência, nota-se uma grande diferença nos resultados, sendo que o melhor resultado foi obtido com a composição 01 (47,02 MPa), mais do que o dobro da resistência (18,92 MPa) obtida para o material de referência.

### 5.2.2 Análise mineralógica por difração de raios X – DRX

O ensaio de difração de raios X foi utilizado para identificar as fases cristalinas presentes no geopolímero. Na Figura 32, tem-se o difratograma do ponto central (composição 11C) com 7 dias de cura.

Figura 32 - Difratograma da composição 11C com 7 dias de cura.

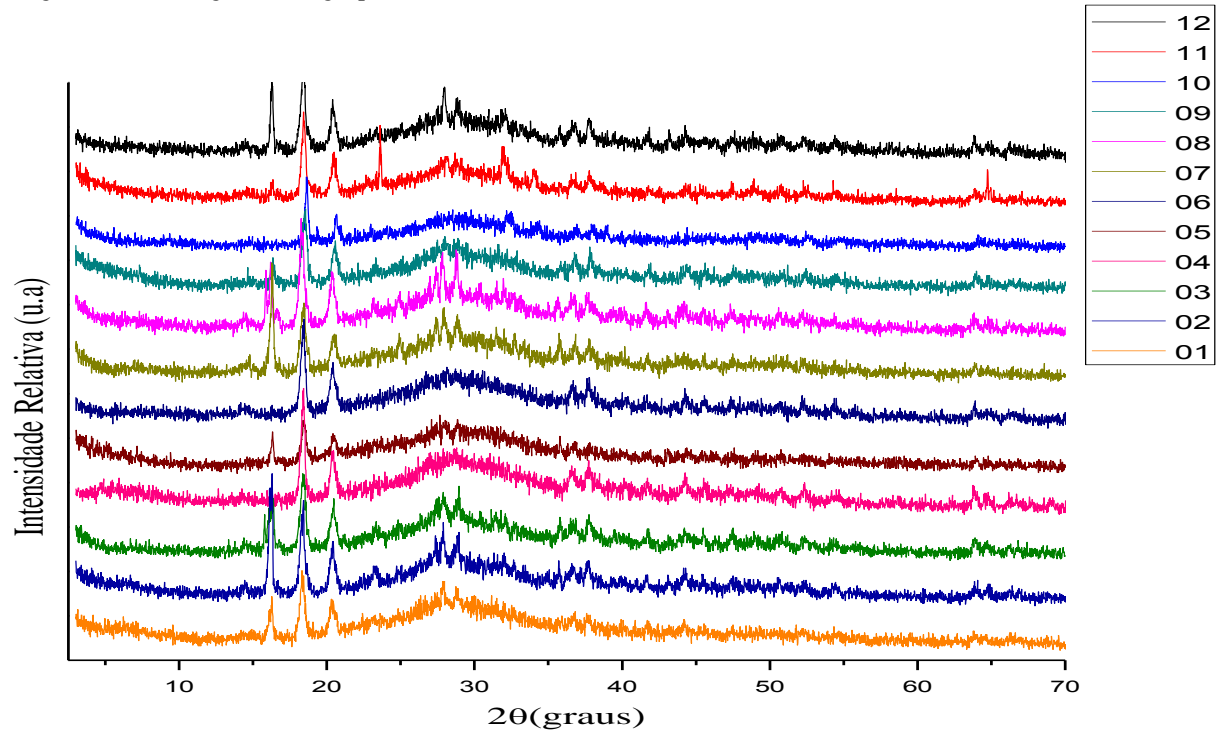


Fonte: Do Autor, 2017.

Na Figura 32 pode-se observar um material com baixa cristalinidade (21,3%), com uma estrutura predominantemente amorfa para a matriz geopolimérica. Houve a presença de alguns picos cristalinos de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , JCPDS: 12-460), mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS: 11-647) e óxido sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , JCPDS: 27-791). Alguns picos espúrios a 40° e 65° foram observados, porém não identificados.

Com o intuito de mostrar o comportamento “uniforme” do sistema estudado, a figura 25 mostra os difratogramas de todas as composições geopoliméricas com 7 dias de cura

Figura 33 - Difratoograma dos geopolímeros com 7 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

Assim como na composição 11C, as demais composições apresentaram uma baixa cristalinidade com 7 dias de cura. A maior diferença observada entre as composições foi a presença ou ausência de alguma fase cristalina, se comparada com a composição 11C. Essa diferença era esperada, pois cada composição apresenta diferença nos percentuais dos reagentes. Na Tabela 19, identificaram-se as fases cristalográficas e a cristalinidade das composições.

Tabela 19 - Fases cristalográficas dos geopoliméricas com 7 dias de cura.

Comp.	Fase Cristalina	Cristalinidade (%)	JCPDS	Fórmula Química
01	Gibbsita	7,70	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
	Mirabilita		11-647	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Cancrinita		27-791	$\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$
02	Gibbsita	33,2	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
	Mirabilita		11-647	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
03	Gibbsita	23,4	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
	Mirabilita		11-647	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Cancrinita		27-791	$\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$
04	Gibbsita	13,3	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
05	Gibbsita	22,0	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
	Mirabilita		11-647	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
06	Gibbsita	29,6	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
07	Gibbsita	33,9	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
	Mirabilita		11-647	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
08	Gibbsita	31,2	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
	Mirabilita		11-647	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
09	Gibbsita	35,2	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
	Mirabilita		11-647	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
10	Bayerita	19,8	20-11	$\text{Al(OH)}_3$
	Thenardita		5-631	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
	Gmelinita		19-1180	$\text{NaAl(SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11C	Gibbsita	21,3	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
	Mirabilita		11-647	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
12C	Gibbsita	32,4	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
	Mirabilita		11-647	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Do Autor, 2017.

A Tabela 20 apresenta a análise de variância para a cristalinidade com 7 dias de cura.

Tabela 20 - Análise de variância para a cristalinidade com 7 dias de cura.

<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Linear</b>	<b>357,90</b>	<b>3</b>	<b>119,300</b>	<b>1,6493</b>	<b>0,25384</b>	<b>0,382151</b>
Total	936,54	11	85,1406			
Ajustado						

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = são os graus de liberdade; MQ = são as médias quadráticas; F = é o teste de Fischer; p = teste de confiabilidade; R<sup>2</sup> = o ajuste ao modelo.

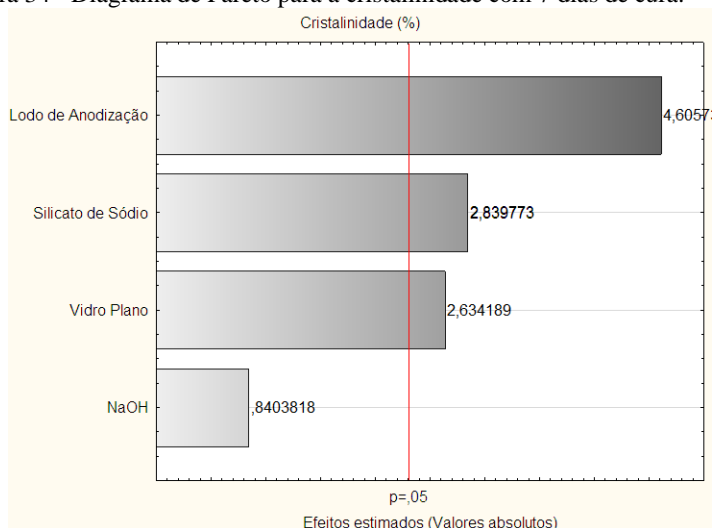
Fonte: Do Autor, 2017.

Pela análise de variância para a cristalinidade com 7 dias de cura percebeu-se uma baixa confiabilidade dos resultados: o fator p é de 0,25 para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 75%, marginalmente adequada para a análise do efeito dos componentes do geopolímero sobre a sua cristalinidade. Assim, para a cristalinidade com 7 dias de cura, o modelo mais significativo é o linear, com uma confiabilidade de 75%.

Na Figura 34 está presente o diagrama de Pareto para a cristalinidade com 7 dias de cura. Pode-se perceber que os fatores apresentam grande confiabilidade para a cristalinidade, acima de 95%.

Observa-se uma grande confiabilidade dos resultados para os fatores: o fator p para o resíduo de vidro plano (0,03), silicato de sódio (0,02) e o lodo de anodização (0,002) para a função linear indica uma confiabilidade de 97,00%, 98,00% e 99,98% para a análise do efeito das variáveis do estudo sobre a cristalinidade a 7 dias, respectivamente. O fator NaOH não apresentou confiabilidade estatística dos resultados.

Figura 34 - Diagrama de Pareto para a cristalinidade com 7 dias de cura.

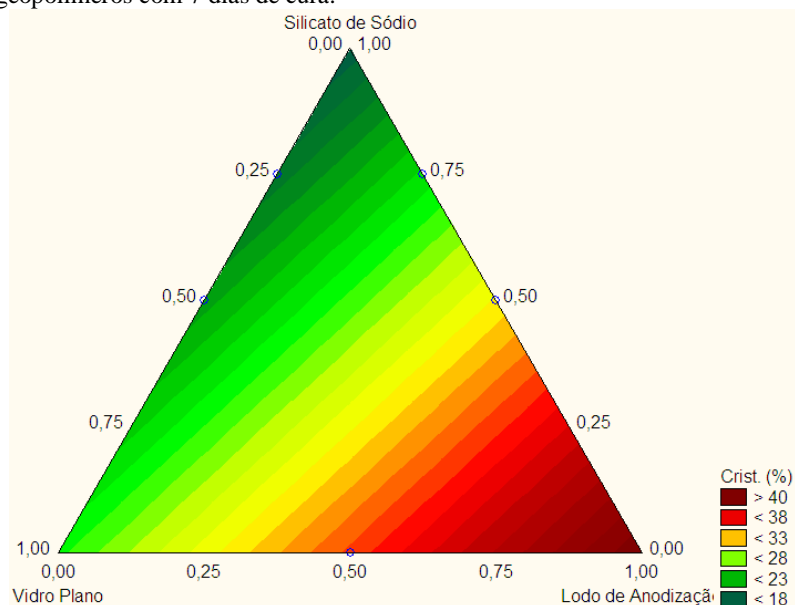


Fonte: Do Autor, 2017.

Como pode ser observado no diagrama de Pareto, o lodo de anodização, silicato de sódio e o resíduo de vidro plano influenciam positivamente na cristalinidade dos geopolímeros com 7 dias de cura. A solução de hidróxido de sódio (NaOH) não teve influência estatística na cristalinidade.

A Figura 35 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a cristalinidade dos geopolímeros com 7 dias de cura.

Figura 35 - Gráfico de superfície de resposta para a cristalinidade dos geopolímeros com 7 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

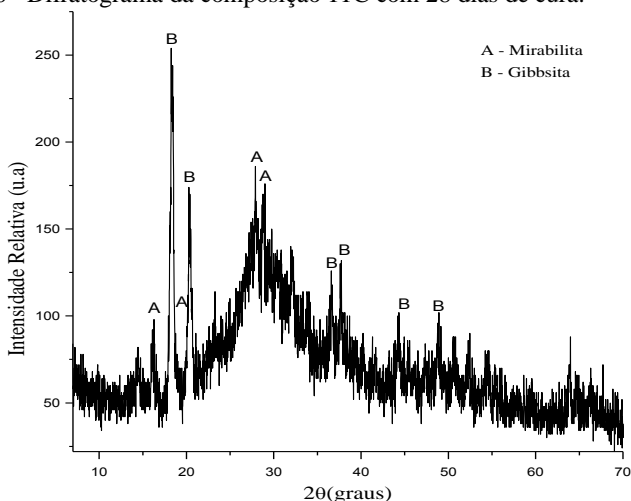
No gráfico de superfície de resposta observa-se que a cristalinidade aumenta conforme se utiliza lodo de anodização. A Equação 08 refere-se à Equação de regressão do modelo linear, a qual, melhor representa a cristalinidade com 7 dias de cura.

$$\text{Crist. (\%)} = +(25,71 \cdot X_{\text{Vidro Plano}}) - (44,95 \cdot X_{\text{Lodo de Anodização}}) + (17,36 \cdot X_{\text{Silicato de Sódio}}) \quad (\text{Equação 08})$$

Com 28 dias de cura foi realizado o DRX das composições geopoliméricas. A Figura 36 refere-se à composição 11C com 28 dias de cura.



Figura 36 - Difratoograma da composição 11C com 28 dias de cura.

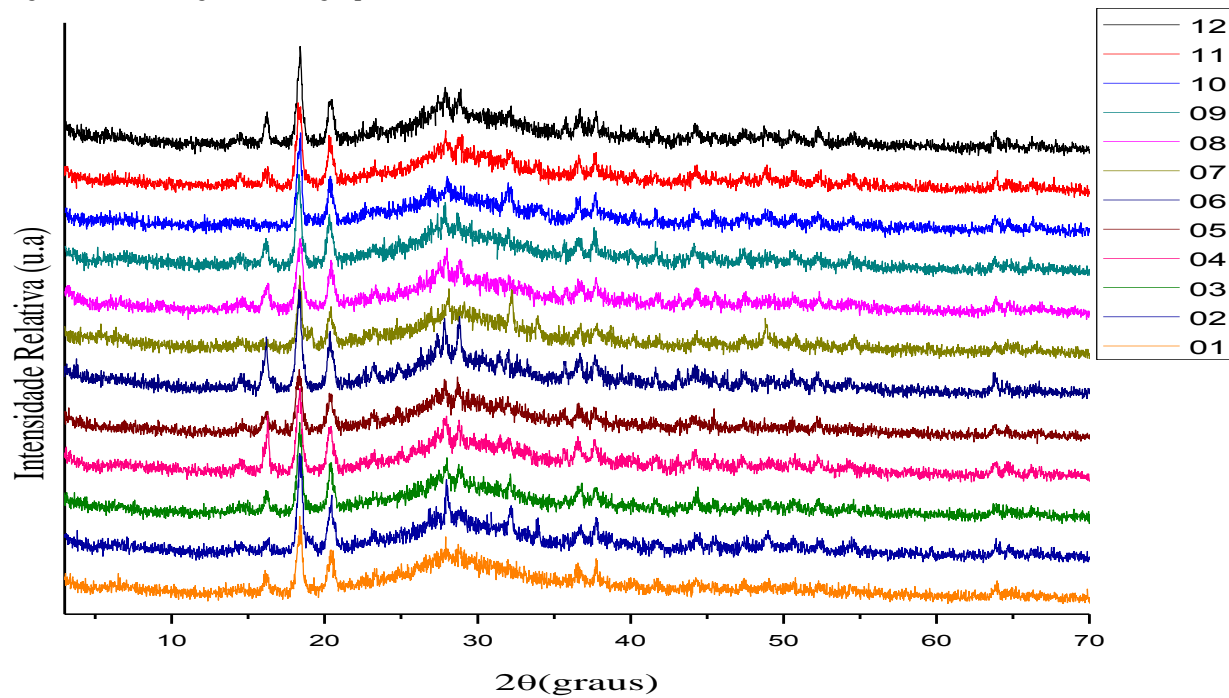


Fonte: Do Autor, 2017.

Observou-se nos difratogramas da composição 11C com 7 e 28 dias de cura foi o percentual de cristalinidade, que passou de 21,3 para 26,3. Esse aumento na cristalinidade era esperado, visto que o material ainda não estava “curado”, e assim, poderia continuar a geopolimerização. Alguns picos espúrios a 50° e 65° foram observados, porém não identificados.

Os difratogramas das composições geopoliméricas com 28 dias de cura podem ser visualizados na Figura 37.

Figura 37 - Difrátogramas dos geopolímeros com 28 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

Assim como na composição 11C, as demais composições apresentaram um ganho de cristalinidade com 28 dias de cura, com exceção das composições 07 e 12C. A maior diferença observada entre as composições foi à presença ou ausência de alguma fase cristalina, se comparada com a composição 11C. Essa diferença era esperada, pois cada composição apresentava percentuais diferentes dos reagentes.

Na Tabela 21 identificaram-se as fases cristalográficas e a cristalinidade presente nas composições geopoliméricas com 28 dias de cura.

Tabela 21 - Fases cristalográficas dos geopoliméricas com 28 dias de cura.

Comp.	Fase Cristalina	Cristalinidade (%)	JCPDS	Fórmula Química
01	Gibbsita Mirabilita	21,1	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
02	Gibbsita Mirabilita Cancrinita	33,8	12-460 11-647 27-791	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$
03	Gibbsita Mirabilita	36,8	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
04	Gibbsita Mirabilita	37,3	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
05	Gibbsita Mirabilita	28,6	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
06	Gibbsita Mirabilita	35,4	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
07	Gibbsita Mirabilita	20,6	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
08	Gibbsita Mirabilita	31,7	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
09	Gibbsita Mirabilita	35,4	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
10	Gibbsita Mirabilita	31,3	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
11C	Gibbsita Mirabilita	26,3	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
12C	Gibbsita Mirabilita	23,0	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Do Autor, 2017.

Pela análise de variância (Tabela 22) para a cristalinidade com 28 dias de cura percebeu-se uma baixa confiabilidade dos resultados. O fator  $p$  é de 0,36, não indicando confiabilidade estatística dos resultados obtidos para a análise do efeito dos componentes do geopolímero sobre a sua cristalinidade com 28 dias de cura para o modelo. Porém, analisando os fatores individualmente, todos apresentaram confiabilidade estatística. Provavelmente para 28 dias de cura as restrições impostas no estudo deveriam ter valores diferentes.

Tabela 22 - Análise de variância para a cristalinidade com 28 dias de cura.

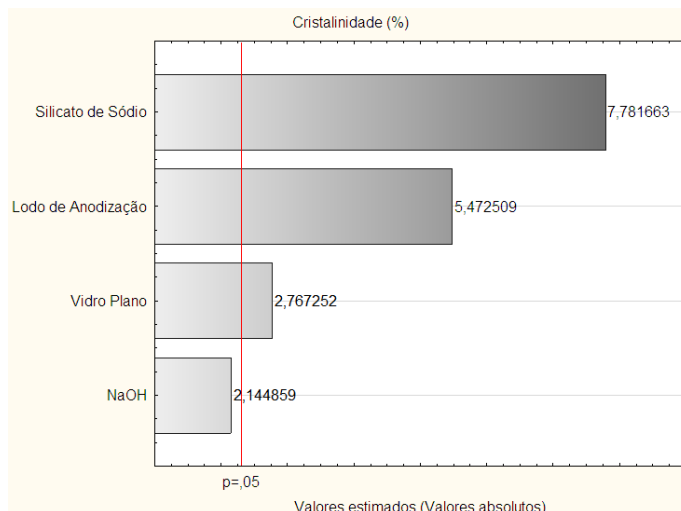
Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
Linear	127,867	3	42,622	1,21309	0,36585	0,31267
Total	936,54	11	85,1406			
Ajustado						

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = são os graus de liberdade; MQ = são as médias quadráticas; F = é o teste de Fischer; p = teste de confiabilidade; R<sup>2</sup> = o ajuste ao modelo.

Fonte: Do Autor, 2017.

A Figura 38 apresenta o diagrama de Pareto para a cristalinidade com 28 dias de cura. Pode-se perceber que os fatores apresentam grande confiabilidade para a cristalinidade, acima de 95%.

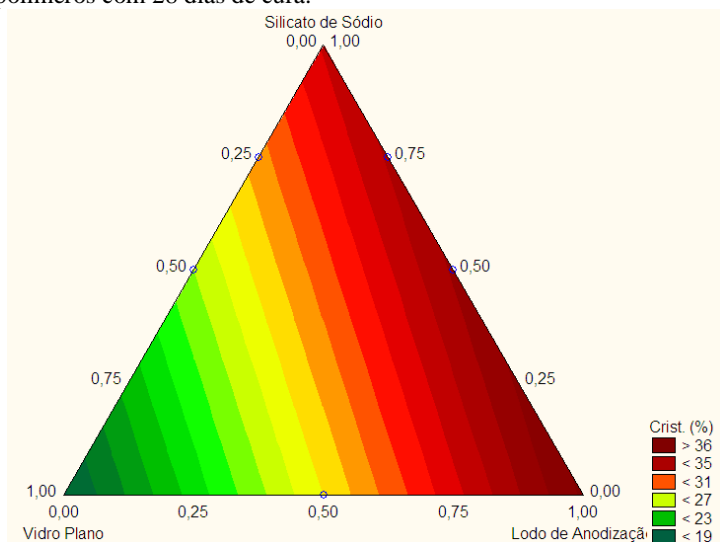
Figura 38 - Diagrama de Pareto para a cristalinidade com 28 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se uma grande confiabilidade dos resultados para os fatores: o fator p para o resíduo de vidro plano (0,02), silicato de sódio (0,00005) e o lodo de anodização (0,0005) indica uma confiabilidade de 98,00%, 99,99% e 99,99% para a análise do efeito das variáveis do estudo sobre a cristalinidade com 28 dias, respectivamente. O fator NaOH não apresentou confiabilidade estatística dos resultados. A Figura 39 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a cristalinidade dos geopolímeros com 28 dias de cura.

Figura 39 - Gráfico de superfície de resposta para a cristalinidade dos geopolímeros com 28 dias de cura.

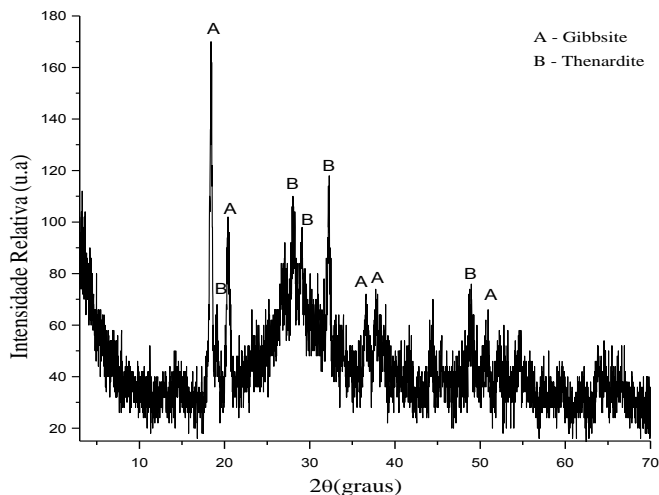


Fonte: Do Autor, 2017.

No gráfico de superfície de resposta observa-se que a cristalinidade aumenta conforme se utiliza lodo de anodização e silicato de sódio, utilizando o valor mínimo de NaOH (11,25%).

Com 90 dias de cura foi realizado o DRX das composições geopoliméricas. A figura 40 refere-se à composição 11C, com 90 dias de cura.

Figura 40 - Difratoograma da composição 11C com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

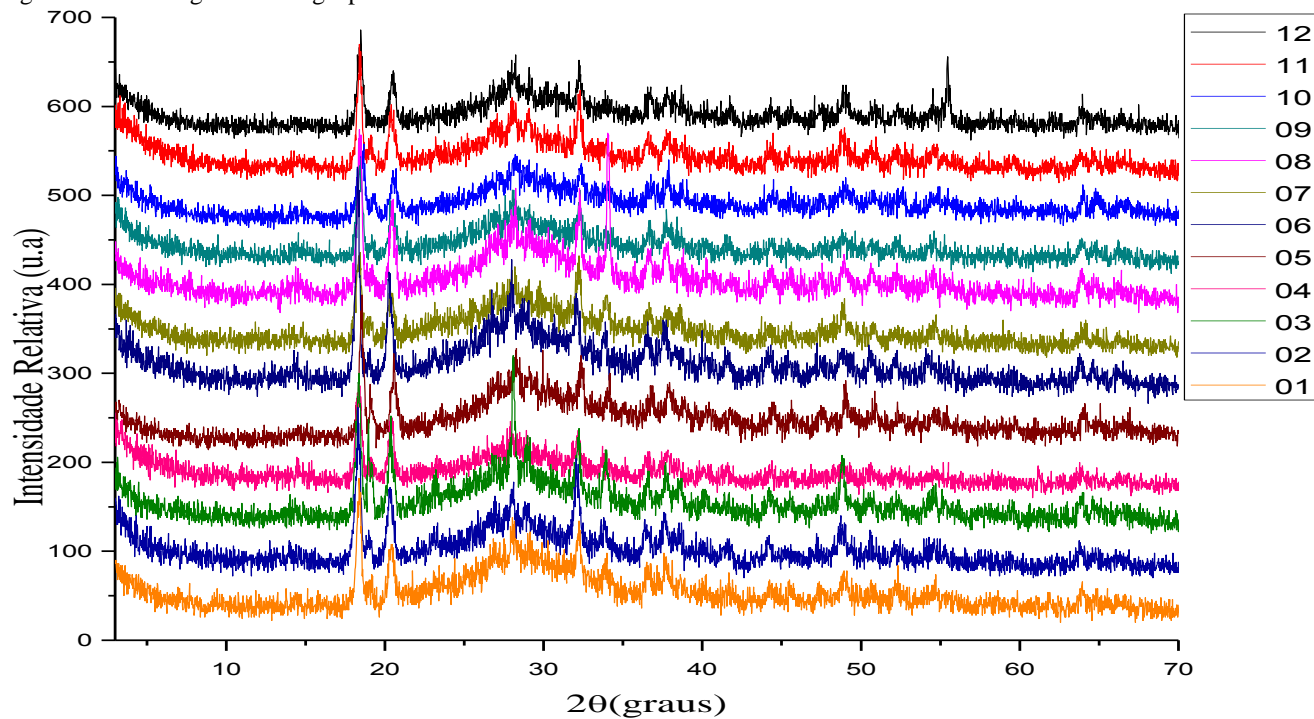
No difratograma da composição 11C foram observadas as fases cristalinas gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , JCPDS: 12-460) e thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , JCPDS: 5-631). Outra diferença observada nos difratogramas da composição 11C com 7, 28 e 90 dias de cura foi o percentual de cristalinidade, que aumentou conforme o tempo de cura. Esse aumento na cristalinidade era esperado, visto que o material ainda não estava “curado”, e assim, poderia continuar a geopolimerização.

Com 90 dias de cura a composição 11C apresentou uma cristalinidade de 37,%, que se comparada com 7 dias houve um aumento de 77,9% na cristalinidade. Todos os DRX realizados, todas as composições e tempos de cura, mostram a presença de um halo entre 20 e 40°, tipicamente observado em geopolímeros (ZHANG et al., 2014; NOVAIS et al., 2016).

Os geopolímeros são materiais majoritariamente amorfos de acordo com a difração de raios X. O amplo halo é correspondente aos aluminossilicatos amorfos que constituem a fase ligante na matriz geopolimérica e contribuem para a resistência do geopolímeros (YUN-MING et al., 2016). O ângulo central deste halo é dependente da relação Si/Al. O aumento da relação Si/Al reduz o ângulo central em que o halo aparece (LIZCANO et al., 2012).

Os difratogramas das composições geopoliméricas com 90 dias de cura podem ser visualizados na Figura 41.

Figura 41 - Difrátogramas dos geopolímeros com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.



Assim como na composição 11C, as demais composições apresentaram um aumento de cristalinidade com 90 dias de cura, com exceção das composições 03, 06 e 09.

A maior diferença observada entre as composições foi à presença ou ausência de alguma fase cristalina, se comparada com a composição 11C. Essa diferença era esperada, pois cada composição apresentava percentuais diferentes dos reagentes. Porém, as novas fases cristalinas identificadas correspondem a fases cristalinas que podem ser obtidas em virtude dos materiais envolvidos no processo.

Na Tabela 23 identificaram-se as fases cristalográficas e a cristalinidade presente nas composições geopoliméricas com 28 dias de cura.

Tabela 23 - Fases cristalográficas dos geopoliméricas com 90 dias de cura.

Comp.	Fase Cristalina	Cristalinidade (%)	JCPDS	Fórmula Química
01	Gibbsita Thenardita	28,3	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
02	Gibbsita Thenardita	38,5	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
03	Gibbsita Thenardita	33,0	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
04	Gibbsita Thenardita	38,3	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
05	Gibbsita Thenardita	29,4	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
06	Gibbsita Thenardita	32,4	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
07	Gibbsita Thenardita	33,3	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
08	Gibbsita Thenardita	33,8	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
09	Gibbsita Thenardita	32,1	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
10	Gibbsita	38,7	12-460	$\text{Al(OH)}_3$
11C	Gibbsita Thenardita	37,9	12-460 11-647	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$
12C	Gibbsita Thenardita	34,3	12-460 5-631	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Fonte: Do Autor, 2017.

Pela análise de variância para a cristalinidade com 90 dias de cura percebeu-se uma boa confiabilidade dos resultados: o fator p é de 0,08, para a função linear. O que indica 92% de confiabilidade estatística dos resultados obtidos para a análise do efeito dos componentes do geopolímero sobre a sua cristalinidade com 90 dias de cura.

Tabela 24 - Análise de variância para a cristalinidade com 90 dias de cura.

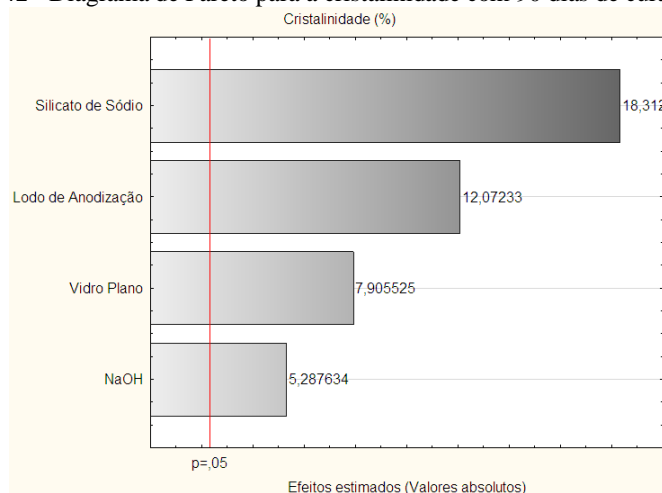
Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
<b>Linear</b>	<b>74,3093</b>	<b>3</b>	<b>24,7697</b>	<b>3,1535</b>	<b>0,08617</b>	<b>0,54182</b>
Total	137,14	11	12,4678			
Ajustado						

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = são os graus de liberdade; MQ = são as médias quadráticas; F = é o teste de Fischer; p = teste de confiabilidade; R<sup>2</sup> = o ajuste ao modelo.

Fonte: Do Autor, 2017.

A Figura 42 apresenta o diagrama de Pareto para a cristalinidade com 90 dias de cura. Pode-se perceber que os fatores apresentam grande confiabilidade para a cristalinidade, acima de 95%.

Figura 42 - Diagrama de Pareto para a cristalinidade com 90 dias de cura.



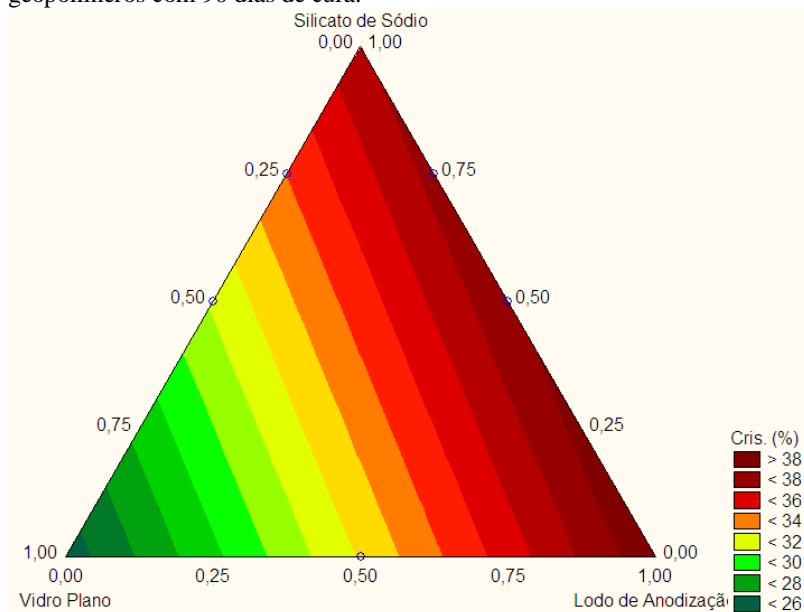
Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se uma grande confiabilidade dos resultados para os fatores. O fator p para o resíduo de vidro plano (0,000048), silicato de sódio (0,000000), lodo de anodização (0,000002) e a solução de NaOH

(0,0007) indica para a função linear uma confiabilidade de 99,99%, 99,99% , 99,99% e 99,93%, respectivamente, para a análise do efeito das variáveis do estudo sobre a cristalinidade com 90 dias.

Como podem ser observadas no diagrama de Pareto, todas as variáveis abordadas no estudo influenciaram na cristalinidade com 90 dias de cura. A Figura 43 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a cristalinidade dos geopolímeros com 90 dias de cura.

Figura 43 - Gráfico de superfície de resposta para a cristalinidade dos geopolímeros com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

No gráfico de superfície de resposta observa-se que a cristalinidade aumenta conforme se utiliza lodo de anodização, silicato de sódio e resíduo de vidro plano, utilizando o valor mínimo de NaOH (11,25%).

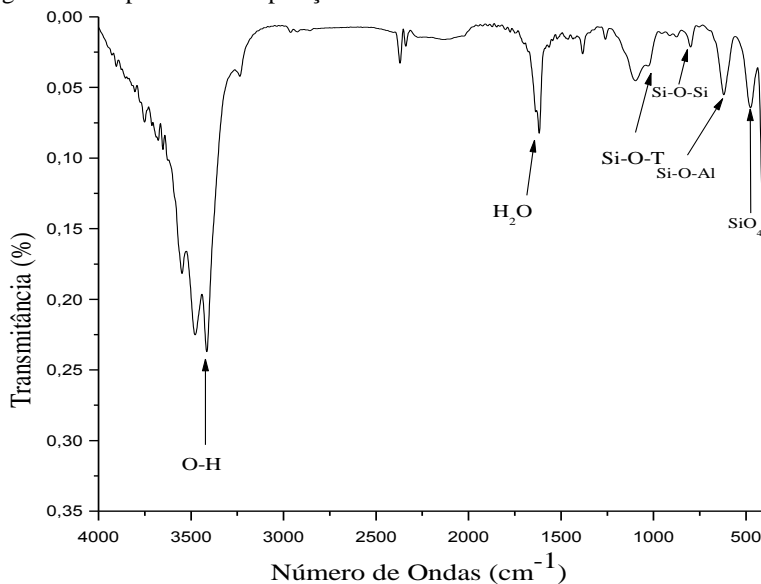
A Equação 09 refere-se à Equação de regressão do modelo linear que melhor representa a cristalinidade com 90 dias de cura.

$$\begin{aligned} \text{Crist. (\%)} = & \\ & + (25,42 \cdot X_{\text{Vidro Plano}}) + (38,823 \cdot X_{\text{Lodo de Anodização}}) + \\ & (36,89 \cdot X_{\text{Silicato de Sódio}}) \end{aligned} \quad (\text{Equação 09})$$

### 5.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 44 apresenta os espectros de infravermelho detalhados para as faixas  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro refere-se ao ponto central (composição 11C) do planejamento estatístico com 7 dias de cura.

Figura 44 - Espectro da composição 11C com 7 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

O principal pico observado na composição 11 fica na região entre  $1030 \text{ cm}^{-1}$  e  $1010 \text{ cm}^{-1}$ , mais precisamente em  $1029 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação formada pelo geopolímero, contendo ligações Si-O-T (onde T é Si ou Al) (REES, 2008; CUERVO, ANGARITA e RODRÍGUEZ, 2011). Essa ligação surge em virtude da transformação

do aluminossilicato ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) em íon ortossilato, devido à presença do agente alcalino ( $\text{NaOH}$ ). O agente alcalino reage com os óxidos formando o íon aluminato ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) e o íonossilico ( $\text{OSi}(\text{OH})_3^-$ ), os quais fazem parte do monômero ( $n(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al}(\text{OH})_3$ ) (CUERVO, ANGARITA E RODRÍGUEZ, 2011).

Na Figura 44 observam-se bandas em  $476$ ,  $619$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , os quais correspondem ao tetraedro de sílica ( $\text{SiO}_4$ ), ao estiramento  $\text{Si-O-Al}$  e ao estiramento  $\text{Si-O-Si}$ , respectivamente (MARINHO, 2004; PAIVA, 2008). As ligações identificadas na literatura assemelham-se com as identificadas neste trabalho, porém, alguns picos se deslocam em virtude de serem materiais diferentes dos utilizados por outros autores. Continuando a análise da figura citada, nota-se um pico em  $1618\text{ cm}^{-1}$ , referente à água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorvida (MARINHO, 2004; PAIVA, 2008), pois a amostra não tinha “curado” completamente. Também foi observada uma faixa de absorção entre  $3236$  a  $3549\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente referindo-se a grupos  $\text{O-H}$ .

Os demais espectros de infravermelho das outras composições geopoliméricas com 7 dias de cura estão presentes nos apêndices. Esses espectros estão entre as faixas  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Limitou-se a análise dos espectros a essa faixa em decorrência dos picos apresentados acima serem referentes à presença de água, como foi observado na Figura 44. A faixa delimitada nos espectros refere-se a posição da ligação  $\text{Si-O-T}$ .

Na Tabela 25 e 26 tem-se a posição das bandas identificadas nas composições geopoliméricas com 7 dias de cura, bem como a ligação que corresponde à posição.

Tabela 25 - Identificação das bandas presentes nas composições 01 a 06 com 7 dias de cura.

Comp.	Posição das bandas medidas (cm <sup>-1</sup> )	Posição das bandas de referência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referências
01	1639	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	LENZA e VASCONSELOS, 2002;  Marinho, 2004;
	1024	1030 a 1010	Si-O-T	
	781	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	482	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
02	1637	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	PAIVA, 2008;  REES, 2008;
	1026	1030 a 1010	Si-O-T	
	796	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	478	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
03	1625	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Cuervo, Angarita e Rodríguez, 2011
	1028	1030 a 1010	Si-O-T	
	879	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	478	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
04	1645	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Timakul, Rattanaprasi e Aungkavattana, 2016.
	1020	1030 a 1010	Si-O-T	
	881	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	466	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
05	1639	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1022	1030 a 1010	Si-O-T	
	752	810 a 750	Si-O-Si	
	615	630 a 615	Si-O-Al	
	472	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
06	1637	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1022	1030 a 1010	Si-O-T	
	744	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	496	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	

Fonte: Do Autor, 2017.

Tabela 26 - Identificação das bandas presentes nas composições 07 a 12C com 7 dias de cura.

Comp.	Posição das bandas medidas (cm <sup>-1</sup> )	Posição das bandas de referência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referências
07	1639	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	LENZA e VASCONSELOS, 2002; Marinho, 2004;
	1020	1030 a 1010	Si-O-T	
	748	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	451	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
08	1639	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	PAIVA, 2008; REES, 2008;
	1018	1030 a 1010	Si-O-T	
	773	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	455	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
09	1639	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Cuervo, Angarita e Rodríguez, 2011
	1022	1030 a 1010	Si-O-T	
	752	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	482	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
10	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Timakul, Rattanaprasi e Aungkavattana, 2016.
	1026	1030 a 1010	Si-O-T	
	754	810 a 750	Si-O-Si	
	617	630 a 615	Si-O-Al	
	489	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
11C	1618	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1029	1030 a 1010	Si-O-T	
	775	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	476	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
12C	1641	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1022	1030 a 1010	Si-O-T	
	744	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	470	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	

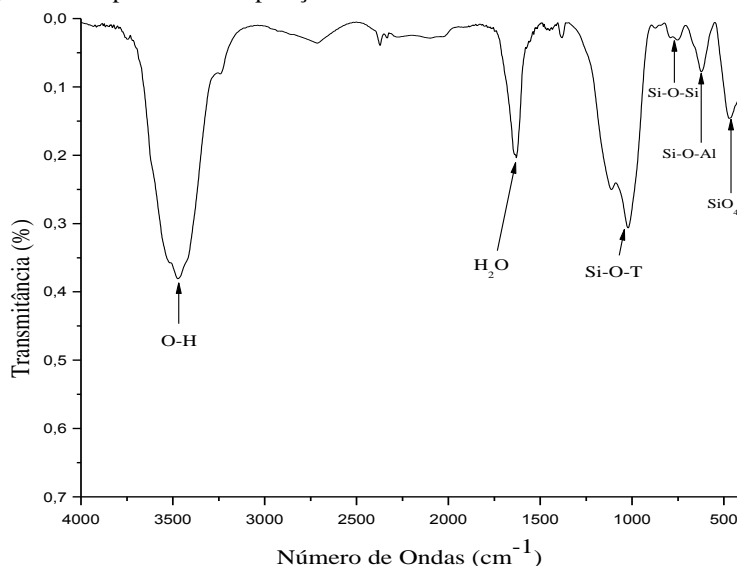
Fonte: Do Autor, 2017.



Notou-se variação na intensidade das bandas, o que já era esperado. Essa variação ocorreu em virtude da diferença das quantidades dos reagentes que as composições apresentaram e não da metodologia de análise, pois foi utilizada a mesma quantidade de amostra e brometo de potássio (KBr) para todas as composições.

A Figura 45 apresenta o espectro de infravermelho detalhado para as faixas  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  do planejamento estatístico com 28 dias de cura. O espectro refere-se ao ponto central (composição 11C).

Figura 45 - Espectro da composição 11C com 28 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

Como pode ser visto pela Figura 45, os picos identificados com 7 dias de cura também foram observados para um período de 28 dias de cura. A principal diferença observada entre os dois espectros foi a intensidade das bandas. A maior intensidade das bandas refere-se a um processo incompleto de cura nos materiais, haja vista que algumas composições estavam visivelmente “úmidas”.

O principal pico observado na composição 11C com 28 dias de cura fica na região entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  a  $1010\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1022\text{ cm}^{-1}$  identificou-se a ligação formada pelo geopolímero, Si-O-T (REES, 2008; Cuervo, Angarita e Rodríguez, 2011). Na Figura 45 observaram-

se também os picos correspondentes ao tetraedro de sílica ( $\text{SiO}_4$ ), estiramento Si-O-Al e estiramento Si-O-Si, em 472, 623 e 794  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (MARINHO, 2004; PAIVA, 2008). Continuando a análise da Figura citada, nota-se um pico em 1629  $\text{cm}^{-1}$ , referente à água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorvida (MARINHO, 2004; PAIVA, 2008). Também foi observada uma faixa de absorção entre 3468 e 3527  $\text{cm}^{-1}$ , possivelmente referindo-se a grupos O-H.

Os demais espectros de infravermelho das composições geopoliméricas com 28 dias de cura estão presentes nos apêndices. Esses espectros estão entre as faixas 2000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Limitou-se a análise dos espectros a essa faixa em decorrência dos picos apresentados acima serem referentes à presença de água, como foi observado na Figura 45. A faixa delimitada no espectro refere-se à banda dos geopolímeros.

Na Tabela 27 e 28 tem-se a posição das bandas identificadas nas composições geopoliméricas com 28 dias de cura, bem como a ligação que correspondente à posição.

Tabela 27 - Identificação das bandas presentes nas composições 01 a 06 com 28 dias de cura.

Comp.	Posição das bandas medidas (cm <sup>-1</sup> )	Posição das bandas de referência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referências
01	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	LENZA e VASCONSE LOS,2002;  Marinho, 2004;
	1022	1030 a 1010	Si-O-T	
	775	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	478	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
02	1618	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	PAIVA, 2008;  REES, 2008;
	1022	1030 a 1010	Si-O-T	
	798	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	474	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
03	1627	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Cuervo, Angarita e Rodríguez, 2011.  Timakul, Rattanaprasi e Aungkavattana, 2016.
	1024	1030 a 1010	Si-O-T	
	799	810 a 750	Si-O-Si	
	624	630 a 615	Si-O-Al	
	482	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
04	1627	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1024	1030 a 1010	Si-O-T	
	744	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	478	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
05	1639	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1017	1030 a 1010	Si-O-T	
	773	810 a 750	Si-O-Si	
	623	630 a 615	Si-O-Al	
	482	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
06	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1024	1030 a 1010	Si-O-T	
	773	810 a 750	Si-O-Si	
	623	630 a 615	Si-O-Al	
	480	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	

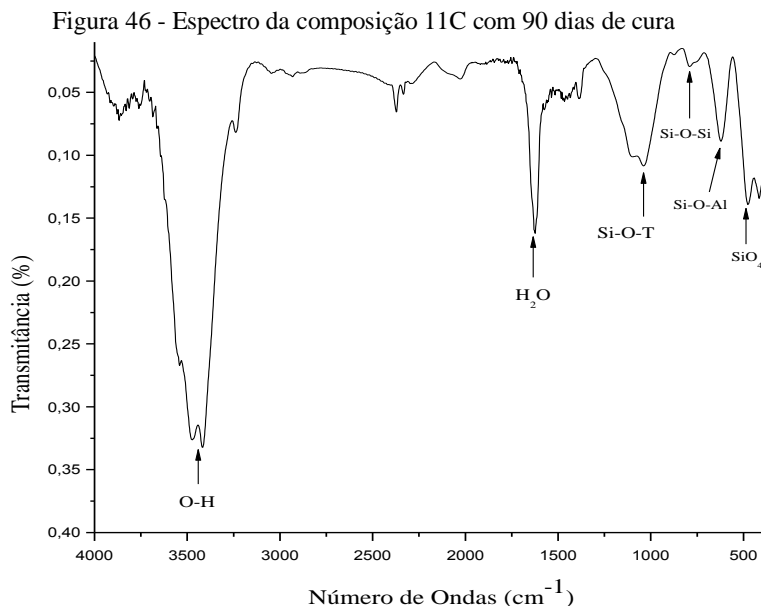
Fonte: Do Autor, 2017.

Tabela 28 - Identificação das bandas presentes nas composições 07 a 12C com 28 dias de cura.

Comp.	Posição das bandas medidas (cm <sup>-1</sup> )	Posição das bandas de referência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referências
07	1627	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	LENZA e VASCONSELOS, 2002;  Marinho, 2004;
	1020	1030 a 1010	Si-O-T	
	792	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	470	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
08	1633	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	PAIVA, 2008;  REES, 2008;
	1022	1030 a 1010	Si-O-T	
	792	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	472	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
09	1639	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Cuervo, Angarita e Rodríguez, 2011.
	1029	1030 a 1010	Si-O-T	
	788	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	468	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
10	1639	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Timakul, Rattanaprasi e Aungkavattana, 2016.
	1024	1030 a 1010	Si-O-T	
	794	810 a 750	Si-O-Si	
	623	630 a 615	Si-O-Al	
	480	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
11C	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1022	1030 a 1010	Si-O-T	
	773	810 a 750	Si-O-Si	
	623	630 a 615	Si-O-Al	
	472	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
12C	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1022	1030 a 1010	Si-O-T	
	773	810 a 750	Si-O-Si	
	623	630 a 615	Si-O-Al	
	474	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	

Fonte: Do Autor, 2017.

A Figura 46 apresenta o espectro de infravermelho detalhado para as faixas  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . O espectro refere-se ao ponto central (composição 11C) do planejamento estatístico com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

Os picos já identificados nos períodos de 7 e 28 dias de cura também foram observados com 90 dias de cura. Percebe-se uma diferença acentuada na intensidade das bandas entre 7 e 28 dias de cura. Essa diferença de intensidade está diretamente associada com a cura do material, dessa forma, foi observado um aumento da área da banda correspondente à ligação Si-O-T.

O aumento da área está relacionado a um maior número de ligações, sendo assim, de 7 para 28 dias de cura, observou-se um aumento do número de ligações químicas realizadas e, assim, uma maior quantidade de ligação Si-O-T. De 28 dias para 90 dias de cura o aumento da área da banda não foi tão significativo quanto em tempos menores de cura (7 e 28 dias), entretanto, também foi identificado.

O pico correspondente à ligação Si-O-T ocorreu em  $1029\text{ cm}^{-1}$  (REES, 2008; TIMAKUL, RATTANAPRASI e AUNGKAVATTANA, 2016). Na Figura 46 também foram observados picos correspondentes ao tetraedro de sílica (SiO<sub>4</sub>), estiramento Si-O-Al e estiramento Si-O-Si,

em 482, 623 e 785  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (MARINHO, 2004; PAIVA, 2008). Continuando a análise do espectro da composição 11C, nota-se um pico em 1624  $\text{cm}^{-1}$ , referente à água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorvida (MARINHO, 2004; PAIVA, 2008). Também foi observada uma faixa de absorção entre 3417 e 3473  $\text{cm}^{-1}$ , possivelmente devida aos grupos O-H.

Os demais espectros de infravermelho das composições geopoliméricas com 90 dias de cura estão presentes nos apêndices. Esses espectros estão entre as faixas 2000  $\text{cm}^{-1}$  a 400 $\text{cm}^{-1}$ . Limitou-se a análise dos espectros a essa faixa em decorrência dos picos apresentados acima serem referentes à presença de água, como foi observado na Figura 46. A faixa delimitada no espectro refere-se à banda dos geopolímeros

Na Tabela 29 e 30 tem-se a posição das bandas identificadas nas composições geopoliméricas com 90 dias de cura, bem como a ligação que correspondente à posição.

Tabela 29 - Identificação das bandas presentes nas composições 01 a 06 com 90 dias de cura.

Comp.	Posição das bandas medidas (cm <sup>-1</sup> )	Posição das bandas de referência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referências
01	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	LENZA e VASCONSELOS, 2002; Marinho, 2004;
	1026	1030 a 1010	Si-O-T	
	758	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	476	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
02	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	PAIVA, 2008; REES, 2008;
	1029	1030 a 1010	Si-O-T	
	794	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	484	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
03	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Cuervo, Angarita e Rodríguez, 2011.
	1026	1030 a 1010	Si-O-T	
	790	810 a 750	Si-O-Si	
	617	630 a 615	Si-O-Al	
	468	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
04	1627	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Timakul, Rattanaprasri e Aungkavattana, 2016.
	1029	1030 a 1010	Si-O-T	
	775	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	478	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
05	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1028	1030 a 1010	Si-O-T	
	790	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	478	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
06	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1026	1030 a 1010	Si-O-T	
	798	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	476	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	

Fonte: Do Autor, 2017.

Tabela 30 - Identificação das bandas presentes nas composições 07 a 12C com 90 dias de cura.

Comp.	Posição das bandas medidas (cm <sup>-1</sup> )	Posição das bandas de referência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referências
07	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	LENZA e VASCONSELOS, 2002;  Marinho, 2004;
	1028	1030 a 1010	Si-O-T	
	786	810 a 750	Si-O-Si	
	619	630 a 615	Si-O-Al	
	472	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
08	1629	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	PAIVA, 2008;  REES, 2008;
	1026	1030 a 1010	Si-O-T	
	738	810 a 750	Si-O-Si	
	617	630 a 615	Si-O-Al	
	484	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
09	1624	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Cuervo, Angarita e Rodríguez, 2011.
	1029	1030 a 1010	Si-O-T	
	785	810 a 750	Si-O-Si	
	623	630 a 615	Si-O-Al	
	482	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
10	1624	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	Timakul, Rattanaprasi e Aungkavattana, 2016.
	1029	1030 a 1010	Si-O-T	
	796	810 a 750	Si-O-Si	
	623	630 a 615	Si-O-Al	
	480	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
11C	1624	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1029	1030 a 1010	Si-O-T	
	790	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	476	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	
12C	1627	1650 a 1620	H <sub>2</sub> O	
	1033	1030 a 1010	Si-O-T	
	800	810 a 750	Si-O-Si	
	621	630 a 615	Si-O-Al	
	478	490 a 450	SiO <sub>4</sub>	

Fonte: Do Autor, 2017.



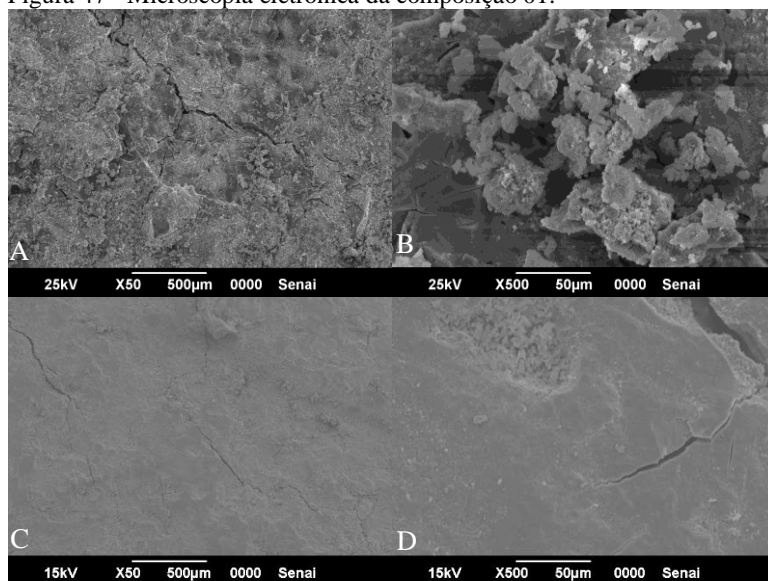
### 5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

No ensaio de microscopia eletrônica de varredura pôde-se observar a superfície da região fraturada (no ensaio de compressão) dos geopolímeros. Foram preparadas amostras com as dimensões 10 x 10 x 10 mm, o corte das amostras foi manual.

Com a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), objetivou-se observar a uniformidade do sistema (partículas que não reagiram), trincas, porosidade (proveniente da evaporação de água) e a presença de alguns cristais (identificados pela técnica de DRX).

Para a análise do efeito do tempo de cura, 28 e 90 dias de cura, utilizou-se aumentos de 50X e 500X em todas as composições geopoliméricas. A Figura 47 refere-se à microscopia eletrônica de varredura da composição 01, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 47 - Microscopia eletrônica da composição 01.

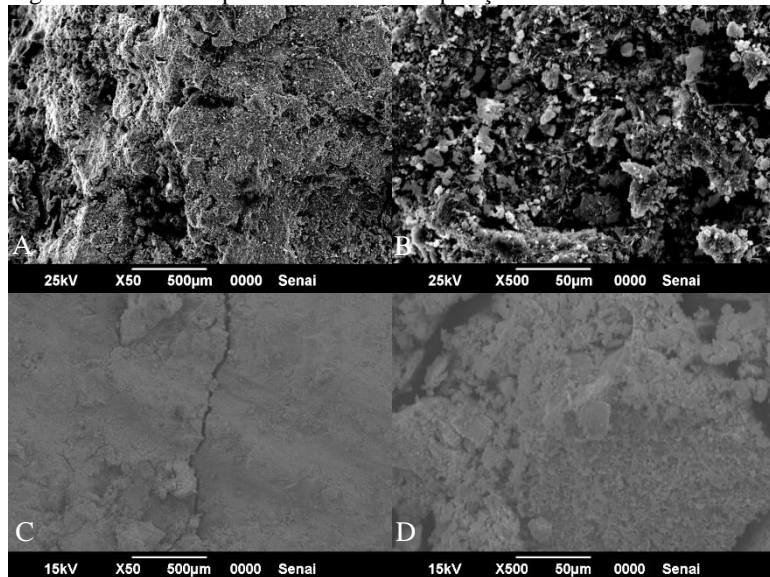


A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;  
Fonte: Do Autor, 2017.

Observa-se na Figura 47 uma boa densificação da estrutura geopolimérica (não há partículas “soltas”) e ausência de porosidade, o que mostra uma boa formação (DUXSON, 2005). Essas características resultam em um aumento da resistência mecânica, que foi comprovado

pelo ensaio de compressão (Tabela 24). A trinca visualizada deve-se ao ensaio mecânico, pois a amostra sofreu um esforço mecânico de compressão antes de ser analisada por MEV. Comparando os dois tempos de cura, observa-se uma maior densificação da estrutura com o tempo maior de cura. A Figura 48 mostra a microscopia eletrônica de varredura da composição 02, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 48 - Microscopia eletrônica da composição 02.



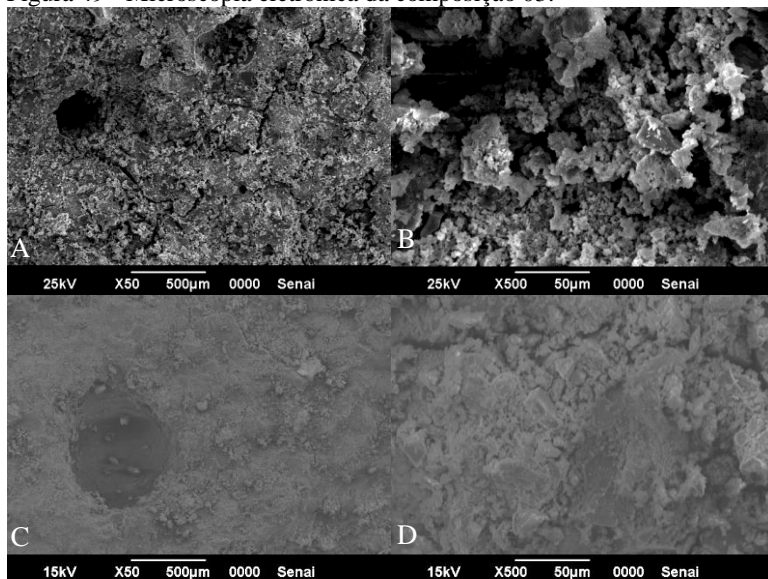
A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;  
Fonte: Do Autor, 2017.

Na Figura citada, observa-se a presença de porosidade, que pode estar associada à evaporação de água. A água presente na reação é proveniente dos ativadores alcalinos (silicato de sódio + solução de hidróxido de sódio). A porosidade apresentada pela composição 02 pode estar relacionada com a redução da resistência mecânica, apesar de o material ter apresentado uma densificação na estrutura.

O estudo comparativo entre os dois períodos de cura, 28 e 90 dias, evidencia algumas diferenças. Uma delas é a porosidade, que em 28 dias é observada e em 90 dias não mais. Outra diferença entre as micrografias são as fraturas, que em 90 dias estão presentes e em 28 dias não, e que podem estar associadas à desidratação do material.

A figura 49 corresponde à microscopia eletrônica de varredura da composição 03, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 49 - Microscopia eletrônica da composição 03.



A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;  
Fonte: Do Autor, 2017.

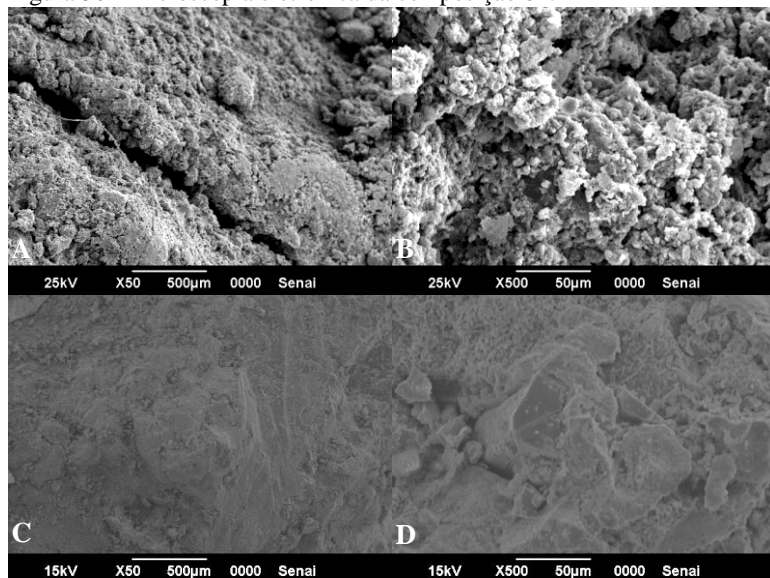
Na composição 03 é observada a presença de porosidade e de fissuras com 28 dias de cura. Assim como a composição 02, a composição 03 apresentou uma redução da resistência mecânica, ao ser comparada com a composição 01.

A redução da resistência mecânica evidenciada pelo ensaio de compressão pode estar associada à estrutura da composição. Como pode ser identificada na Figura 49, a composição 03 apresentou porosidade interna e trincas.

As imagens de MEV de 28 e 90 dias mostram semelhança. Ambos os tempos de cura mostram um material denso, com ausência de partículas “soltas”. Porém, com maiores aumentos em 28 dias nota-se a presença de partículas em estágio de cura. Observou-se nas duas imagens a presença de poros e fraturas, esses podem estar associados à desidratação da amostra ou ao ensaio mecânico de compressão. A

Figura 50 refere-se à microscopia eletrônica da composição 04, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 50 - Microscopia eletrônica da composição 04.



A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;

C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;

Fonte: Do Autor, 2017.

Na composição 04 observa-se uma estrutura com partículas “soltas”, ou seja, não apresentaram boa densificação com 28 dias. A densificação ocorre quando os geopolímeros apresentam um estágio avançado da “cura” ou se já estiverem completamente “curados”.

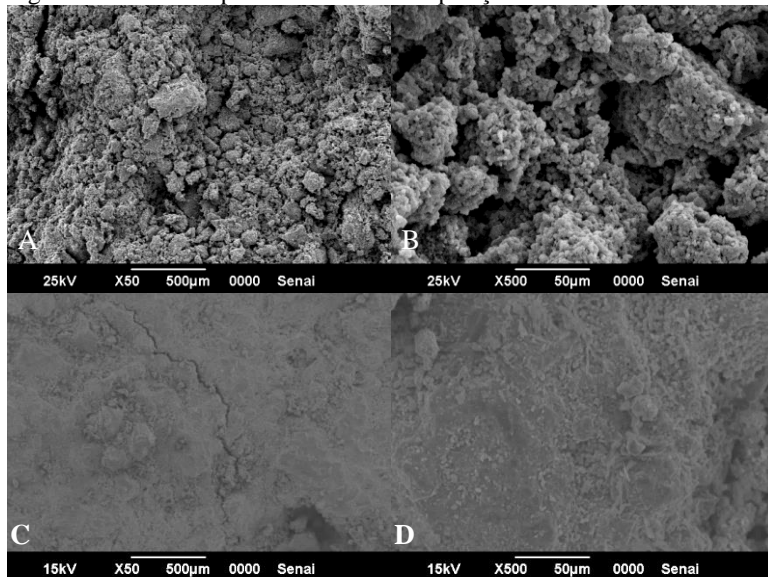
Em decorrência do alto percentual de líquidos presentes na sua composição (15,0% solução NaOH + 45,0% silicato de sódio) a cura estava incompleta. Em virtude de a composição apresentar uma cura incompleta, a mesma influenciou de modo negativo na resistência mecânica, o que foi evidenciado pelo ensaio (Tabela 24).

Para essa composição as imagens de MEV não mostram semelhança entre os dois períodos de cura. Com 28 dias de cura nota-se a presença de partículas “soltas”, ou seja, em processo inicial de cura, o que em 90 dias não é observado. Em pequenos aumentos (50X) em 28 dias observam-se fraturas que em 90 dias não são observadas. Com um maior aumento (500X), em 90 dias há o aparecimento de micro trincas,

as quais podem estar relacionadas com a desidratação do material como citado anteriormente. A presença dessas partículas soltas em 28 dias e não mais observadas em 90 dias mostra que essa composição apresentou um maior tempo de cura.

A Figura 51 é a microscopia eletrônica de varredura da composição 05, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 51 - Microscopia eletrônica da composição 05.



A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;  
Fonte: Do Autor, 2017.

Assim como na composição 04, observa-se a presença de partículas “soltas”, ou seja, cura incompleta da composição com 28 dias de cura. A cura das composições influencia diretamente na sua resistência mecânica. Assim como na composição 04, a composição 05 apresentou uma baixa resistência mecânica, porém superior à composição 04. Isso ocorreu devido à cura do geopolímero (maior presença de líquidos na geopolimerização da composição 04 do que na composição 05).

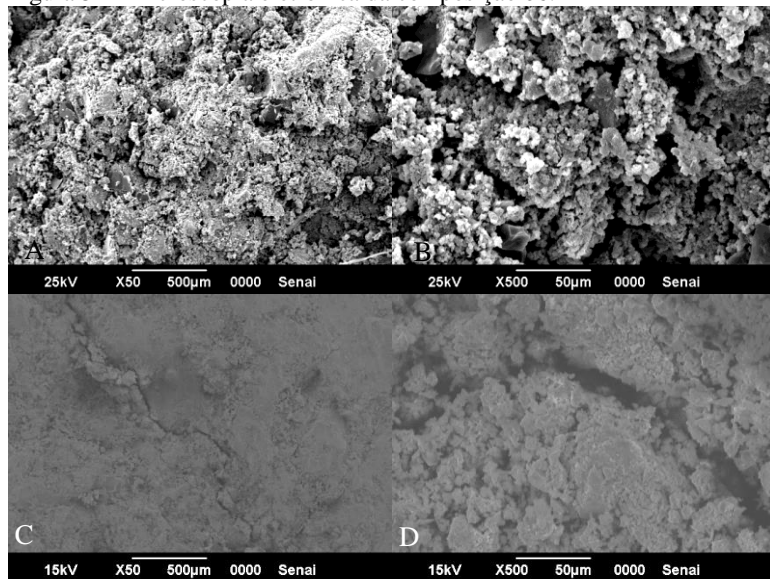
Ao comparar as imagens de MEV para 28 e 90 dias notam-se diferenças. Com 28 dias o material está em estágio inicial de cura, pois é possível ver partículas “soltas”, as quais em 90 dias não são visíveis. A

identificação de partículas soltas em 28 dias e que não foram identificadas em 90 dias evidencia a necessidade de tempos maiores para a cura desta composição.

Em menor aumento nota-se a presença de fratura com 90 dias, que em 28 dias não foi observada. Com 28 dias de cura há a presença de poros entre as partículas soltas, que em 90 dias não são mais observados. A análise química também foi diferente nos dois tempos, não apenas pelos percentuais dos elementos químicos, mas também pela ausência do cálcio em 28 dias que em 90 dias foi identificado.

Na Figura 52 tem-se a microscopia eletrônica de varredura para a composição 06, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 52 - Microscopia eletrônica da composição 06.



A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;

C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;

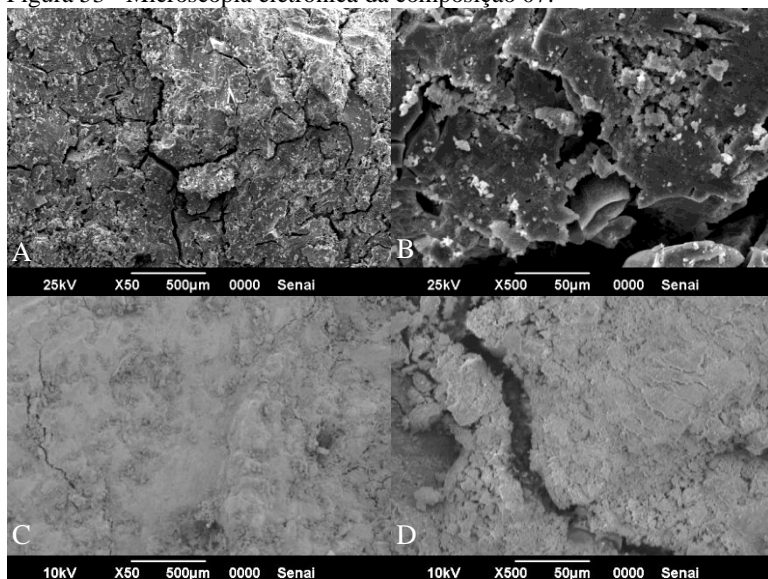
Fonte: Do Autor, 2017.

Na composição 06 observa-se uma densificação da estrutura. Entretanto, observa-se ainda a presença de partículas “soltas” para 28 dias. Utilizando um maior aumento (500X) observou-se porosidade na estrutura. Em decorrência da quantidade de líquidos presentes na reação, esta composição teve um tempo de cura maior.

Ao compararem-se as imagens de MEV entre 28 e 90 dias de cura, observa-se uma semelhança. Porém, algumas distinções são observadas, como fratura e porosidade. Em 90 dias nota-se a presença de fraturas que em 28 dias não são visualizadas. A porosidade foi observada nos dois tempos de cura.

A Figura 53 refere-se à microscopia eletrônica de varredura da composição 07, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 53 - Microscopia eletrônica da composição 07.



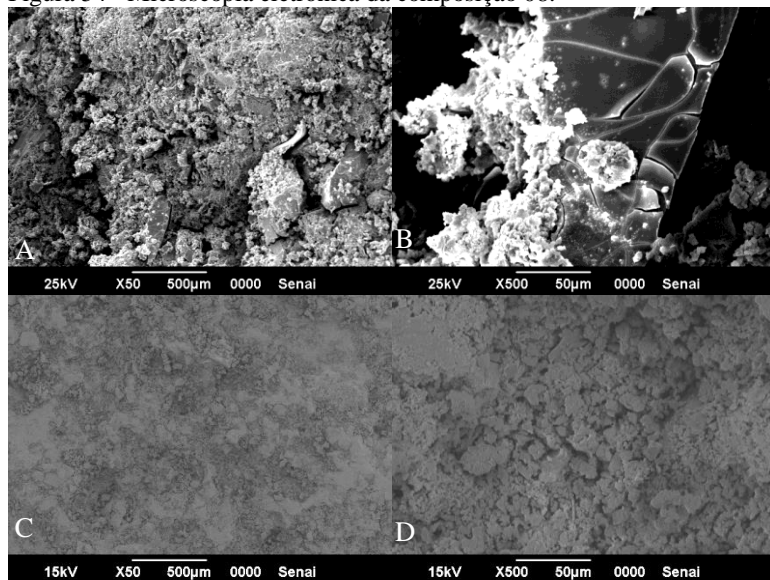
A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;

Fonte: Do Autor, 2017.

A composição 07 apresentou uma boa densificação da estrutura geopolimérica (não há partículas “soltas”) e “ausência” de porosidade, o que mostra uma boa formação (DUXSON, 2005) com 28 dias de cura. As trincas presentes na estrutura podem referir-se ao esforço mecânico de compressão e evaporação de água presente no processo de cura do geopolímero. Fazendo uma comparação entre as imagens de MEV dos dois períodos de cura notam-se algumas diferenças. A quantidade de trincas com 28 dias é superior a com 90 dias de cura, assim como a porosidade.

A Figura 54 refere-se à microscopia eletrônica de varredura da composição 08, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 54 - Microscopia eletrônica da composição 08.



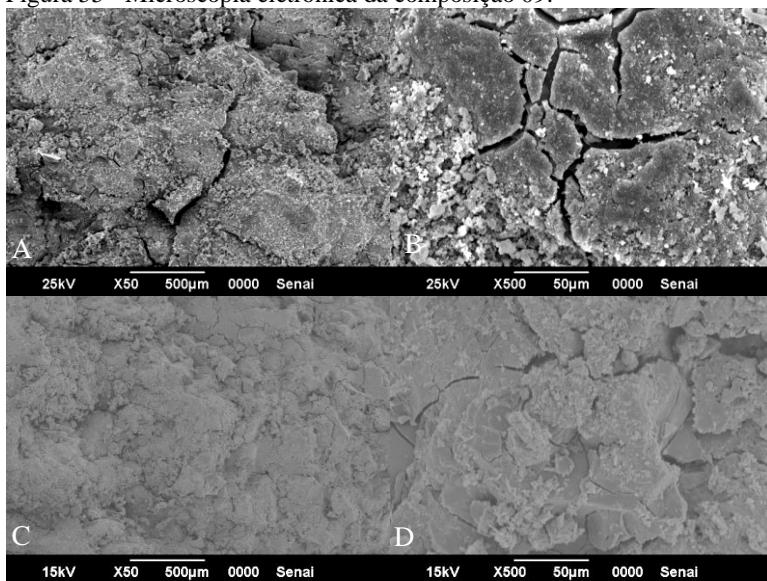
A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;  
Fonte: Do Autor, 2017.

A composição apresenta uma densificação na estrutura, entretanto, ainda há a presença de partículas “soltas”, sendo assim, o geopolímero ainda está em processo de cura para 28 dias. A diferença do percentual de resíduos utilizados influencia na cura, pois o percentual de ativadores alcalinos para esta composição foi similar ao utilizado na composição 07. Porém, a densificação das estruturas é diferente, logo, a cura também.

Ao se observar as imagens notam-se fraturas com 28 dias de cura que em 90 dias de cura não foram identificadas, assim como a presença de poros. A Figura 55 refere-se à microscopia eletrônica de varredura da composição 09, com 28 e 90 dias de cura.



Figura 55 - Microscopia eletrônica da composição 09.



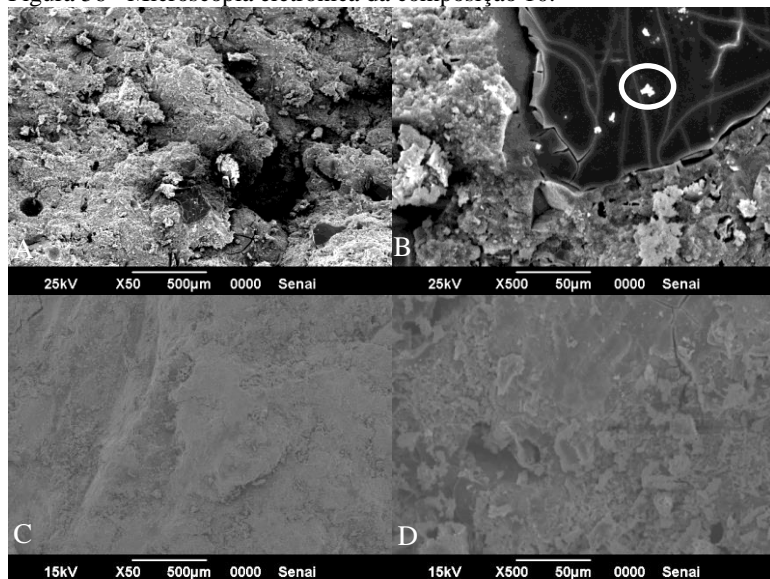
A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;  
Fonte: Do Autor, 2017.

Na composição 09 observou-se uma boa densificação da estrutura geopolimérica (não há partículas “soltas”) e “ausência” de porosidade, o que mostra uma boa formação (DUXSON, 2005). Em um aumento de 500X observou-se a presença de trincas para 28 dias de cura. Em decorrência de seu tamanho, a formação das mesmas ocorreu devido à evaporação de água presente na síntese. A densificação da estrutura e ausência de porosidade influenciou positivamente na resistência mecânica (Tabela 24), embora o geopolímero tenha apresentado micro trincas.

Comparando-se os dois períodos de cura, 28 e 90 dias, observa-se uma semelhança. Em ambos os períodos o material está densificado e com a presença de fraturas. O fato de o material não apresentar partículas soltas evidencia um processo de cura avançado, o que foi observado em 28 dias, evidenciando assim tempos menores de cura para esta composição.

A Figura 56 refere-se à microscopia eletrônica de varredura da composição 10, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 56 - Microscopia eletrônica da composição 10.



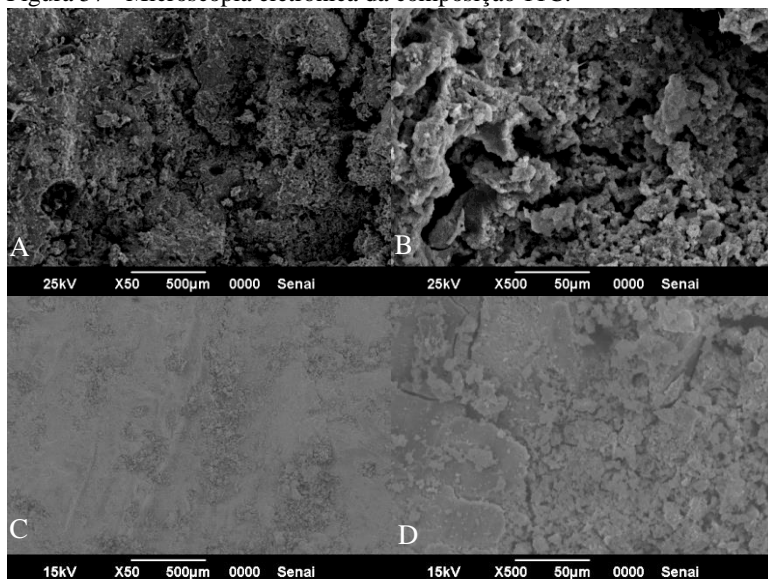
A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;  
Fonte: Do Autor, 2017.

Com 28 dias de cura, observa-se uma estrutura bem densificada e a presença de porosidade, a qual influenciou negativamente na resistência mecânica (Tabela 24). A estrutura densificada mostra que o material está com um processo de cura acentuado. As áreas mais brilhantes, circuladas nas imagens, referem-se a uma região rica em Na, o que sugere uma expansão dos materiais reativos (NOVAIS et al., 2016).

O estudo comparativo entre os dois períodos de cura mostra algumas diferenças nas microestruturas. A maior diferença é a porosidade, que foi observada em 28 dias e não mais em 90 dias. Em 28 dias identificaram-se fraturas com pequenos aumentos. Estas podem estar relacionadas com o ensaio mecânico. Em 90 dias as fraturas são visíveis com maiores aumentos (500X).

A Figura 57 refere-se à microscopia eletrônica de varredura da composição 11C, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 57 - Microscopia eletrônica da composição 11C.

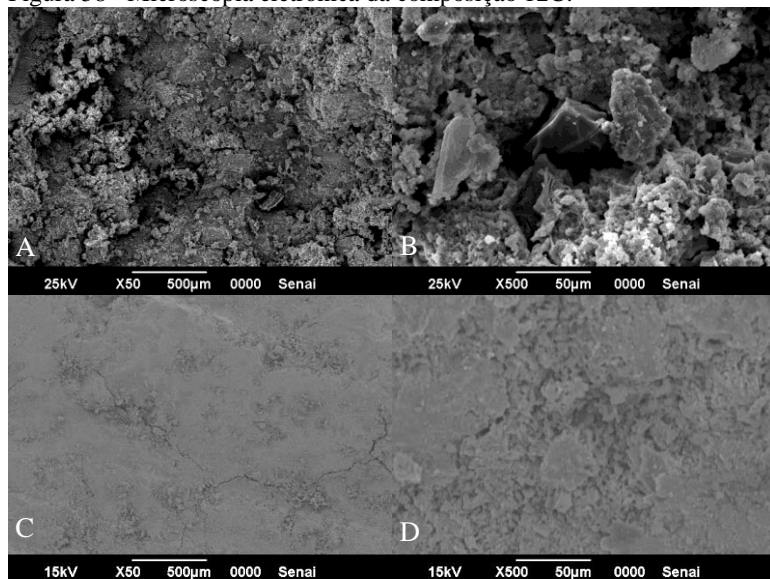


A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;  
Fonte: Do Autor, 2017.

As composições 11C e 12C referem-se ao ponto central do planejamento estatístico utilizado no trabalho. Com 28 dias de cura, as amostras citadas possuem uma estrutura com certo grau de densificação, entretanto ainda identifica-se a presença de partículas “soltas”. Essas partículas “soltas” mostram que o material ainda está em processo de cura.

A Figura 58 refere-se à microscopia eletrônica de varredura da composição 12C, com 28 e 90 dias de cura.

Figura 58 - Microscopia eletrônica da composição 12C.



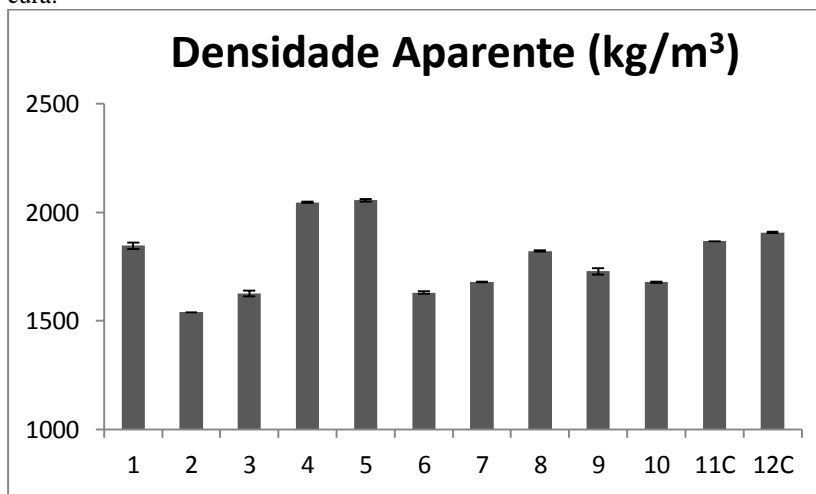
A – Imagem ampliada 50X, 28 dias; B – Imagem ampliada 500X, 28 dias;  
C – Imagem ampliada 50X, 90 dias; D – Imagem ampliada 500X, 90 dias;  
Fonte: Do Autor, 2017.

Ao comparar os dois períodos de cura, 28 e 90 dias, para as duas composições, 11C e 12C, notam-se algumas diferenças. As composições 11C e 12C com 28 dias apresentavam poros que em 90 dias de cura não foram identificados. A presença de micro fraturas foi observada com 90 dias nas composições 11C e 12C, as quais podem estar relacionadas com o ensaio mecânico realizado.

### 5.2.5 Densidade Aparente

Realizou-se a determinação da densidade aparente dos geopolímeros com 90 dias de cura. Os resultados são mostrados na Figura 59.

Figura 59 - Densidade aparente das composições geopoliméricas com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

Os resultados obtidos para a densidade aparente variaram muito nas composições geopoliméricas obtidas. Os resultados mostram variação entre 1540 a 2056 kg/m<sup>3</sup>, isso ocorreu devido às razões molares utilizadas no estudo. Os maiores resultados para a densidade aparente foram encontrados nas composições 04 e 05.

Novais (2016) e colaboradores em sua pesquisa encontraram resultados inferiores para a densidade aparente de seus geopolímeros, em torno de 1200 a 1700 kg/m<sup>3</sup> (NOVAIS et al., 2016). Djobo et al. (2016) utilizou cinzas vulcânicas para obtenção de geopolímeros e seus resultados para a densidade aparente foram superiores aos encontrados neste estudo.

Com relação a trabalhos que analisaram a densidade aparente de geopolímeros, a literatura mostra valores próximos aos encontrados neste estudo (SORE et al., 2016; NOVAIS et al., 2016). A Tabela 31 mostra o valor da densidade aparente de cada composição geopolimérica e do material de referência.

Tabela 31 - Planejamento experimental, densidade aparente das composições geopoliméricas e do cimento CPI com 90 dias de cura

Comp.	Solução NaOH (%)	Silicato Sódio (%)	Resíduo de Vidro (%)	Lodo de Anodização (%)	$\rho_{AP}$ (kg/m <sup>3</sup> )
01	11,25	41,25	27,50	20,00	1846,27
02	11,25	41,25	20,00	27,50	1540,47
03	11,25	33,75	27,50	27,50	1626,97
04	15,00	45,00	20,00	20,00	2046,57
05	15,00	37,50	27,50	20,00	2056,00
06	15,00	37,50	20,00	27,50	1630,53
07	15,00	33,75	27,50	23,75	1679,20
08	15,00	33,75	23,75	27,50	1822,57
09	11,25	45,00	23,75	20,00	1728,40
10	11,25	45,00	20,00	23,75	1678,43
11C	13,12	39,38	23,75	23,75	1867,77
12C	13,12	39,38	23,75	23,75	1908,00
CPI	-	-	-	-	1496,03

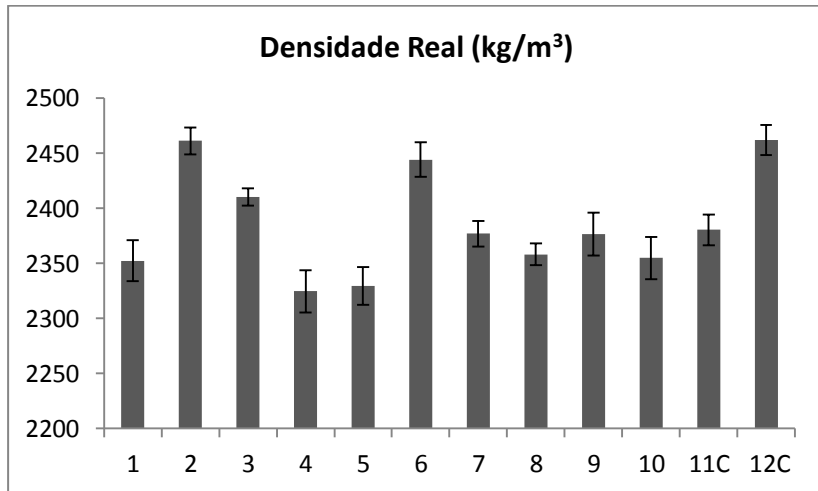
Fonte: Do Autor, 2017.

A densidade aparente para o material referência resultou em 1496,03 kg/m<sup>3</sup>, valor menor do que as encontradas nas composições geopoliméricas. Porém, o material de referência, o cimento Portland CPI, tem sua composição diferente dos geopolímeros obtidos nesse trabalho.

### 5.2.6 Densidade Real

Realizou-se a determinação da densidade real das composições geopoliméricas com 90 dias de cura. Os resultados são mostrados na Figura 60.

Figura 60 - Densidade real das composições geopoliméricas com 90 dias de cura



Fonte: Do Autor, 2017.

Os resultados obtidos para a densidade real variaram muito nas composições geopoliméricas obtidas. Os resultados mostram variação entre 2324 a 2461 kg/m<sup>3</sup>. O pior e o maior resultado para a densidade real foram encontrados nas composições 04 e 12, respectivamente.

Livi (2013) obteve em seus estudos valores inferiores para a densidade real de seus geopolímeros, entretanto ela utilizou para a geopolimerização outros precursores. A Tabela 32 mostra o valor da densidade real de cada composição geopolimérica e do material referência utilizado nesse estudo.

Tabela 32 - Planejamento experimental, densidade real das composições geopoliméricas e do cimento CPI com 90 dias de cura

Comp.	Solução NaOH (%)	Silicato Sódio (%)	Resíduo de Vidro (%)	Lodo de Anodização (%)	$\rho_{real}$ (kg/m <sup>3</sup> )
01	11,25	41,25	27,50	20,00	2352,44
02	11,25	41,25	20,00	27,50	2461,24
03	11,25	33,75	27,50	27,50	2410,38
04	15,00	45,00	20,00	20,00	2324,70
05	15,00	37,50	27,50	20,00	2339,58
06	15,00	37,50	20,00	27,50	2444,32
07	15,00	33,75	27,50	23,75	2377,10
08	15,00	33,75	23,75	27,50	2358,16
09	11,25	45,00	23,75	20,00	2376,72
10	11,25	45,00	20,00	23,75	2354,84
11C	13,12	39,38	23,75	23,75	2380,50
12C	13,12	39,38	23,75	23,75	2461,90
CPI	-	-	-	-	2323,98

Fonte: Do Autor, 2017.

A densidade real para o material referência resultou em 2323,98 kg/m<sup>3</sup>, valor menor do que os encontrados nas composições geopoliméricas. Porém, o material de referência, o cimento Portland CPI, tem sua composição diferente dos geopolímeros obtidos nesse trabalho.

A Tabela 33 apresenta a análise de variância para a densidade real com 90 dias de cura. Pela análise de variância percebeu-se uma baixa confiabilidade estatística dos resultados: o fator p é de 0,1554 para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 85,56%, estatisticamente adequada para a análise do efeito dos componentes do geopolímero sobre a sua densidade real.

Tabela 33 - Análise de variância para a densidade real com 90 dias de cura.

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R <sup>2</sup>
<b>Linear</b>	<b>11262,70</b>	<b>3</b>	<b>3754,234</b>	<b>2,2879</b>	<b>0,1554</b>	<b>0,4618</b>
Total						
Ajustado	24389,71	11	2217,25			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade; R<sup>2</sup> = ajuste ao modelo.

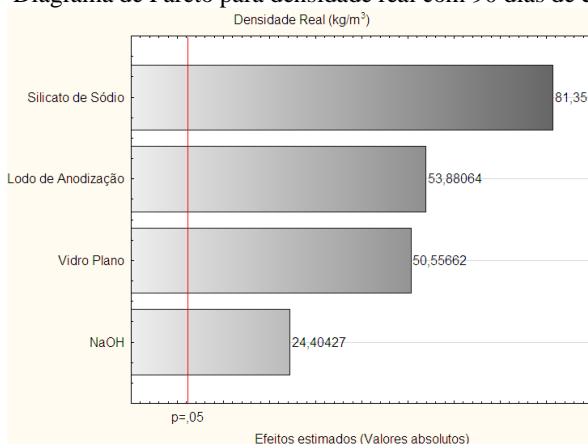
Fonte: Do Autor, 2017.



A Figura 61 apresenta o diagrama de Pareto para a densidade real com 90 dias de cura. Pode-se perceber que os fatores apresentam grande confiabilidade estatística para a densidade real, acima de 95%.

Observa-se uma grande confiabilidade dos resultados para os fatores: o fator p para o resíduo de vidro plano (0,00000), solução de NaOH (0,00000), silicato de sódio (0,00000) e lodo de anodização (0,00000) apresenta uma confiabilidade de 99,99%, 99,99%, 99,99% e 99,99% para a função linear, respectivamente, para a análise do efeito das variáveis do estudo sobre a propriedade investigada.

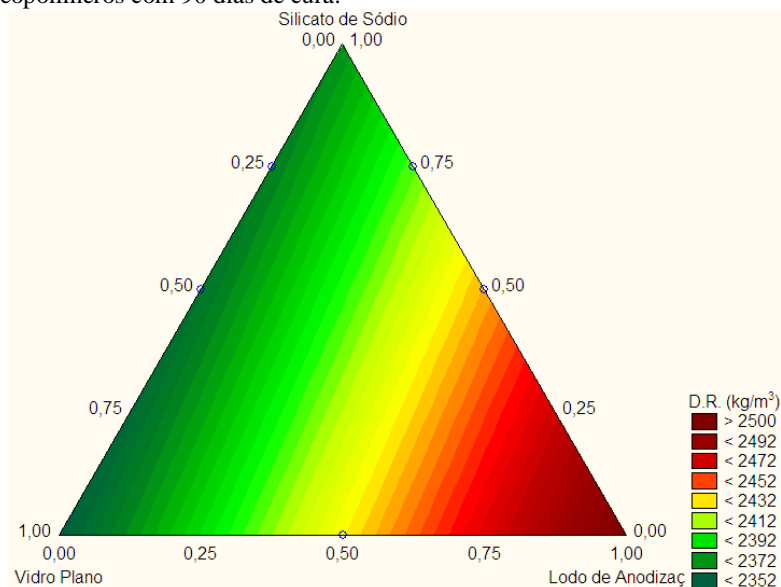
Figura 61 - Diagrama de Pareto para densidade real com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

A Figura 62 apresenta o gráfico de superfície de resposta para a densidade real das composições geopoliméricas com 90 dias de cura.

Figura 62 - Gráfico de superfície de resposta para densidade real dos geopolímeros com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

No gráfico de superfície de resposta observa-se que a densidade real aumenta conforme se utiliza resíduo de vidro plano, com um percentual mínimo de hidróxido de sódio (11,25%). O uso de lodo de anodização nas composições reduz a densidade real do material.

A Equação 13 refere-se à Equação de regressão do modelo linear, que melhor representa a densidade real com 90 dias de cura.

$$D.R. = +(2349,9 \cdot X_{Vidro\ Plano}) + (2509,4 \cdot X_{Lodo\ de\ anodiza\c{a}\o}) + (2368,8 \cdot X_{Silicato\ de\ s\o\dio}) \quad (\text{Equa\c{a}\o 13})$$

### 5.2.7 Porosidade

Com os resultados obtidos das densidades (aparente e real) dos geopolímeros e do material referência, utilizou-se a Equação 07 para se obter o percentual de porosidade de cada material. Os resultados para o percentual de porosidade são expostos na Tabela 34.

Tabela 34 - Planejamento experimental, porosidade das composições geopoliméricas e do material referência com 90 dias de cura.

<b>Comp.</b>	<b>Solução NaOH (%)</b>	<b>Silicato Sódio (%)</b>	<b>Resíduo de Vidro (%)</b>	<b>Lodo de Anodização (%)</b>	<b>Poros. (%)</b>
01	11,25	41,25	27,50	20,00	21,52
02	11,25	41,25	20,00	27,50	37,41
03	11,25	33,75	27,50	27,50	32,50
04	15,00	45,00	20,00	20,00	11,96
05	15,00	37,50	27,50	20,00	12,12
06	15,00	37,50	20,00	27,50	33,29
07	15,00	33,75	27,50	23,75	29,36
08	15,00	33,75	23,75	27,50	22,71
09	11,25	45,00	23,75	20,00	27,28
10	11,25	45,00	20,00	23,75	28,72
11C	13,12	39,38	23,75	23,75	21,54
12C	13,12	39,38	23,75	23,75	22,50
CPI	-	-	-	-	35,63

Fonte: Do Autor, 2017.

O percentual da porosidade dos geopolímeros aumenta conforme se aumenta o percentual de lodo de anodização nas composições, em conjunto com o silicato de sódio. Porém, o resíduo de vidro plano também influencia no aumento do percentual de porosidade, entretanto de forma menos acentuada dos que os anteriores. A porosidade encontrada pode ter influenciado de modo negativo a resistência mecânica, haja vista que a melhor resistência mecânica encontrada foi para a composição 01, a qual apresentou o menor % de porosidade.

O resultado para o percentual de porosidade encontrados nesse trabalho difere dos encontrados na literatura. Sore et al. (2016) em seus estudos com geopolímeros a partir de metacaulim e cinza de casca de arroz encontraram percentuais superiores de porosidade, assim como

Novais et al. (2016) que trabalharam com metacaulim e biomassa na obtenção de geopolímeros.

Ao se comparar as composições geopoliméricas com o material de referência, nota-se, com exceção da composição 02, valores menores para o percentual de porosidade dos geopolímeros. Porém, o material de referência, o cimento Portland CPI, tem sua composição diferente dos geopolímeros obtidos nesse trabalho.

A Tabela 35 apresenta a análise de variância para a porosidade com 90 dias de cura. Pela análise de variância percebeu-se grande confiabilidade estatística dos resultados: o fator p é de 0,013 para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,97%, estatisticamente adequada para a análise do efeito dos componentes do geopolímero sobre a porosidade.

Tabela 35 - Análise de variância para a porosidade com 90 dias de cura.

<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Linear</b>	<b>496,8114</b>	<b>3</b>	<b>165,603</b>	<b>6,9122</b>	<b>0,013</b>	<b>0,7216</b>
Total						
Ajustado	688,474	11	62,589			

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = médias quadráticas; F = teste de Fischer; p = teste de confiabilidade; R<sup>2</sup> = ajuste ao modelo.

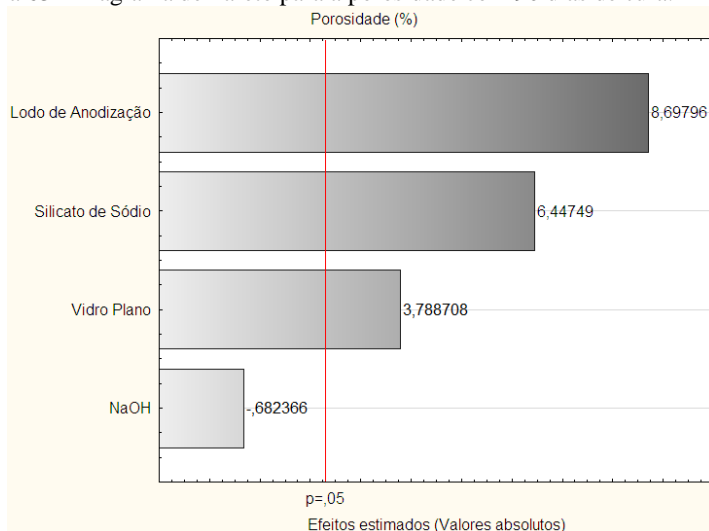
Fonte: Do Autor, 2017.

A Figura 63 apresenta o diagrama de Pareto para a porosidade com 90 dias de cura. Pode-se perceber que os fatores apresentam grande confiabilidade estatística para a porosidade, acima de 95%.

Observa-se uma grande confiabilidade dos resultados para os fatores: o fator p para o resíduo de vidro plano (0,005), silicato de sódio (0,0002) e lodo de anodização (0,00000) para a função linear indica uma confiabilidade de 99,95%, 99,99% e 99,99%, respectivamente, para a análise do efeito das variáveis do estudo sobre a propriedade investigada.

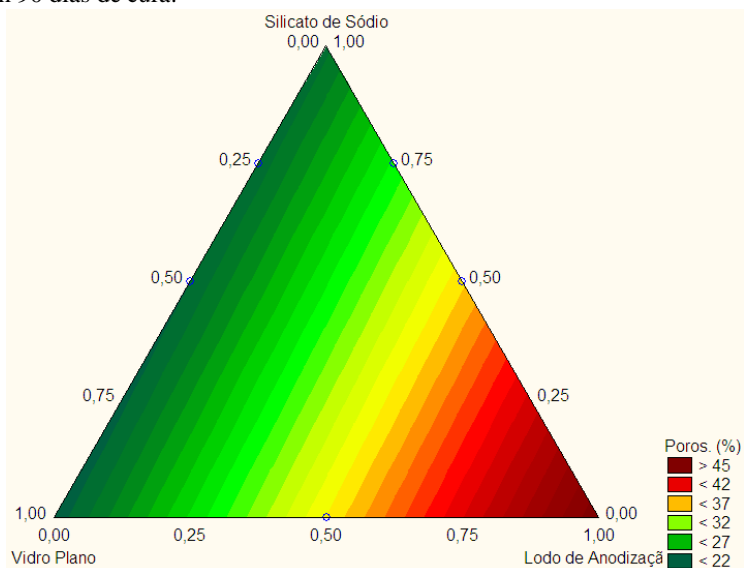
A solução de hidróxido de sódio não apresentou influência sobre a porosidade, segundo a análise estatística.

Figura 63 - Diagrama de Pareto para a porosidade com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 64 - Gráfico de superfície de resposta para porosidade dos geopolímeros com 90 dias de cura.



Fonte: Do Autor, 2017.

No gráfico de superfície de resposta observa-se que a porosidade aumenta conforme se utiliza lodo de anodização, silicato de sódio e vidro plano na composição, com um percentual mínimo de solução de hidróxido de sódio (11,25%).

A Equação 14 refere-se à Equação de regressão do modelo linear, a qual melhor representa a porosidade com 90 dias de cura.

$$Poros. = +(21,28 \cdot X_{Vidro\ Plano}) + (48,85 \cdot X_{Lodo\ de\ anodização}) + (22,68 \cdot X_{Silicato\ de\ Sódio}) \quad (Equação\ 14)$$

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram obtidas composições geopoliméricas utilizando um planejamento experimental do tipo mistura com restrições. As variáveis no processo de obtenção dos geopolímeros foram: os resíduos preparados de vidro plano e de lodo de anodização, a solução de hidróxido de sódio 10 mol/L e o silicato de sódio.

A análise mineralógica realizada com 7, 28 e 90 dias de cura dos geopolímeros mostra um material com baixa cristalinidade, que aumentou conforme os períodos de cura se estendiam. Para 07 dias de cura a análise estatística comprova com 75% de confiabilidade que o modelo linear melhor representa a propriedade, sendo o lodo de anodização seguido pelo silicato de sódio (97,00% e 98,00%, respectivamente) as variáveis que mais influenciaram na cristalinidade com este tempo de cura.

Para tempos maiores de cura, 28 e 90 dias, a ordem de influência das variáveis abordadas no estudo da cristalinidade foi a mesma. Porém, com 28 dias, o modelo não teve significância estatística em virtude das restrições impostas no estudo, mas os pseudo componentes (variáveis) apresentaram grande significância, 98,00% e 99,99%, para o silicato de sódio e lodo de anodização, respectivamente. Com 90 dias de cura, com 92% de confiabilidade estatística, o silicato de sódio e lodo de anodização foram os maiores responsáveis pelo aumento do percentual de cristalinidade.

Os resultados obtidos para a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foram comparados com trabalhos semelhantes presentes na literatura. A comparação mostrou a presença da ligação Si-O-T (onde T é Si ou Al) em todas as composições obtidas para todos os tempos de cura, o que comprova a formação dos geopolímeros.

Realizou-se um estudo comparativo por microscopia eletrônica de varredura (MEV) entre 28 e 90 dias de cura, e esse evidenciou a boa formação das composições geopolimérica. Os geopolímeros produzidos apresentaram uma estrutura uniforme, com baixa porosidade e poucas fissuras.

Observou-se um aumento de resistência mecânica com o aumento do tempo de cura (o que evidencia a necessidade de maiores tempos de cura para algumas composições) para as composições geopoliméricas, mostrando a forte influência da razão molar sílica/alumina e das variáveis do estudo. A resistência mecânica à compressão dos geopolímeros com 7 dias de cura foi inferior à do material referência. Porém, com 28 dias de cura nota-se que algumas composições

superaram a resistência do material referência ou tiveram valores semelhantes. Para 90 dias de cura, poucas foram às composições que não superaram a resistência mecânica do material referência, sendo estas as que apresentaram as menores razões molaes sílica/alumina que a literatura afirma (em uma faixa específica) serem as responsáveis pelo aumento da resistência mecânica e da durabilidade.

Ao analisar estatisticamente os resultados para o ensaio de resistência à compressão com 7 dias observou-se que o silicato de sódio e o resíduo de vidro plano foram as variáveis que mais influenciaram na propriedade. Com 28 dias, ambas as variáveis que tiveram maior influência com 7 dias também foram as de maior influência no aumento da resistência mecânica, entretanto, com ordem diferente da citada. E novamente, com 90 dias de cura, o silicato de sódio seguido pelo resíduo de vidro foram as variáveis com maior influência no aumento de resistência à compressão. A significância destes fatores foi acima de 95% de confiabilidade estatística.

Analisando a densidade aparente, observaram-se grandes variações entre as composições, haja vista que as densidades aparentes ainda foram superiores a do material referência utilizado no estudo. Assim como na densidade aparente, os resultados obtidos para a densidade real foram maiores que a do material referência, o que mostra uma melhor densificação dos geopolímeros. Os resultados na densidade real foram influenciados estatisticamente pelo silicato de sódio e o lodo de anodização, com significância superior a 95,0%.

A porosidade obtida para os geopolímeros foi menor se comparada com o material referência, isso mostra que os geopolímeros possuem menos poros, os quais podem ser um dos motivos pela perda da resistência mecânica do material.

Finalmente, após analisar todos os resultados obtidos com as composições geopoliméricas, verificou-se que é possível obter geopolímeros a partir de resíduos industriais do setor de anodização de alumínio e de vidro plano, tendo como melhor desempenho das composições sintetizadas a 01.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho mostrou resultados promissores para a valorização dos resíduos do setor de anodização de alumínio e vidro plano na obtenção de geopolímeros. Melhorias de processamento e novos experimentos são interessantes para o prosseguimento da pesquisa, como os citados a seguir:

- Avaliar as propriedades utilizando outro ativador alcalino para as sínteses geopoliméricas;
- Trabalhar com outras molaridades da solução de NaOH, buscando identificar possíveis melhoras nas propriedades dos geopolímeros;
- Utilizar outras temperaturas de secagem, a fim de comparar as propriedades dos geopolímeros;
- Usar o lodo de anodização *in natura* para diminuir o custo de obtenção do geopolímero;
- Variar tamanho de partícula do vidro (moagem em diversos tempos) para identificar a influência dessa variável.



## REFERÊNCIAS

- ABAL. Estatística da produção primária do Alumínio, 2016. [s.l: s.n.].
- \_\_\_\_\_. História do Alumínio, 2015. [s.l: s.n.].
- ABNT. NBR 10.004 - Resíduos Sólidos - Classificação, 2004a.
- ABNT. NBR 10.005 - Procedimento para obtenção de lixiviado de resíduos sólidos, 2004b.
- ABNT. NBR 10.006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, 2004c.
- ABNT. NBR 5732 - Cimento Portland comum, 1991.
- ABRAVIDRO. Material ecologicamente correto, 2015. [s.l: s.n.].
- \_\_\_\_\_. Panorama setorial 2015, 2015. [s.l: s.n.].
- \_\_\_\_\_. Vidro no Brasil e sua Indústria, 2015. [s.l: s.n.].
- ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2014. [s.l: s.n.].
- ALCOA. Treinamento Processo Hall-Herout: Visão Geral do Processo de Produção do Alumínio, 2013. [s.l: s.n.].
- \_\_\_\_\_. Processo de Produção 2015. [s.l: s.n.].
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NEGTEREN, H.W. Synthesis of dawsonite: A method to treat the etching waste streams of the aluminium anodizing industry. **Water Research**, v. 39, p. 2096–2104, 2005.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 2, p. 9-19, mai. 2001. Disponível em: < <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/>>. Acesso em: 20 fev. 2010.
- ANDERSEN, M.D., JAKOBSEN, H.J., SKIBSTED, J. Incorporation of Aluminium in the C–S–H of hydrated Portland cements: a high-field

<sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MASNMR investigation, **Inorg. Chem.** 42 (7) (2003) 2280–2287.

AKERMAN, MAURO. A Elaboração do Vidro. São Paulo. **CETEV - Centro técnico de elaboração do Vidro**, 2000.

BARBOSA, V. F. F., K. J. D. MACKENZIE, C. THAUMATURGO. (2000). Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers. **International Journal of Inorganic Materials** 2(4): 309-317.

BÁRDOSSY, G., ALEVA, G. J. J. **Lateritic Bauxites, Development in Economic Geology** 27. Amsterdam London New York: Elsevier publishing Company, 624p., 1990.

BARROS, E. C. F, SENE, F. F., MARTINELLI, J. R. (2012). Desenvolvimento de microesferas de vidros fosfato contendo Hólmio para aplicação em radioterapia interna seletiva. **20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**.

BENTZA, D. P., GARBOCZIA, E. J., HAECKERB, C. J., JENSENC, O. M. (1999). Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, pp. 1663-1671.

CARDOSO, J. G. R., CARVALHO, P. S. L., FONSECA, P. S. M., SILVA, M. M., ROCIO, M. A. R. **A indústria do alumínio: estrutura e tendências**. BNDES, Rio de Janeiro, p. 1-46, março, 2011.

CRISIGIOVANNI, C. L. M. **Uma abordagem sócio-ambiental e tecnológica da reciclagem dos resíduos de vidro**. 2010. 88p. Dissertação (Mestre em Desenvolvimento de Tecnologia) – Curso de Pós Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento.

CASAGRANDE, M. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, vol. 13 (1/2), jan./abr. 2008.

CARAM, R. M. A de. **Caracterização ótica de materiais transparentes e sua relação com conforto ambiental em edificações**. 1998. 196 f. Tese (Doutorado em Saneamento e Ambiente) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

CAUMON, M. C. J.; HUMBERT, B.; PHAMBU, N.; GABORIAUD, F. A vibrational study of the nature of hydroxyl groups chemical bonding in two aluminium hydroxides. **Spectrochimica Acta Parte A**, v 72, p. 959-964, 2009.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Resolução nº 023 de 12 de dezembro de 1996. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/> Acesso em: 05/09/2015.

CORREIA, A.; CHAMBINO, T.; GONÇALVES, L.; FRANCO, A.; GONÇALVES, R.; GONÇALVES, A.; LIMPO, V.; DELMAS, F.; NOGUEIRA, C.; BARTOLOMEU, F. Municipal wastewater treatment with anodizing solid waste. *Desalination*, v.185, p.341–350, 2005.

CUERVO, C. P. G., ANGARITA, A. M. M., RODRÍGUEZ, D. C. C. (2011). Obtención y caracterización de geopolímeros, sintetizados a partir de ceniza volante y piedra pómez, utilizados para el desarrollo y mejoramiento del concreto. **El Hombre y la Máquina**.

CUNHA, A. L. C.. **Caracterização e Estudo de Aplicação de Rejeito Catalítico de Unidade FCC como Material Pozolânico**, 128f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro, 2012.

D’ALMEIDA, Maria Luiza Otero; VILHENA, André. Lixo Municipal: **Manual de Gerenciamento Integrado**. 2 ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

DAVIDOVITS, J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, **Institut Geopolymere**, Saint-Quentin, France, 584p., 2008.

\_\_\_\_\_, *Geopolymer Chemistry and Applications*, **Institut Geopolymere**, Saint-Quentin, France, 584p., 2015.

\_\_\_\_\_. **Why Alkali-Activated Materials are not geopolymers?**

Conference Geopolymer camp, 2014.

DE SOUSA, T. M. A. **Proposta de desenvolvimento de massa cerâmica para porcelanato com incorporação de resíduo de vidro – lâmpadas fluorescentes.** 2013. 71 f. Monografia (Bacharel em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró - RN.

Djobo, J. N. Y., Elimbi, A., Tchakouté, H.K., Kumar, S. (2016). Mechanical properties and durability of volcanic ash based geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, pp.606-614.

DU, X.; WANG, Y.; SU, W.; LI, J. Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. **Powder Technology**, v 192, p. 40-46, 2009.

DUXSON, P., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 269, 2005.

DUXSON, P., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of the Material Science**, v.42, 2007.

Ferreira, J. M.; Olhero, S. M.; J. Eur. Ceram. Soc. 2002.

FERNANDEZ NAVARRO, José Maria. **El Vidrio: constitución, fabricación, propiedades.** Madrid: Consejo Sup. de Investigaciones Cient., 2003.

FLORIANO, F. J. **Valorização dos resíduos do processo de anodização de alumínio e cinza de casca de arroz por meio da obtenção de zeólitas**, 2014. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

GARG, N. K. Guidelines for use of glass in building. **New Delhi: New Age International Publisher**, 2007.

GIANNOPOULOU, I., PANIAS, D. Structure, design and applications of geopolymeric materials. In: 3rd International Conference. **Deformation Processing and Structure of Materials**. p. 1-8. Serbia. 2007.

GJORTHEIM, K; WELCH, B.J. **Aluminium Smelter Technology**. 2<sup>nd</sup> Edition, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1988.

GOMES, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio**. Florianópolis, SC, 2005. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GRANDINI, J. A. **Contramarco & Companhia**, ano 1, n. 11, Dez, 2004, p.28-33. Disponível em: [www.anobril.com.br](http://www.anobril.com.br). Acesso em: 24/08/2015.

GRJOTHEIM, K.; WELCH, B.J. **Aluminium Smelter Technology** 2<sup>nd</sup>, Editora Aluminium-Verlag, Düsseldorf – Alemanha, 1988.

GRJOTHEIM, K.; KVANDE, H. **Introduction to aluminium electrolysis** 3.ed. Düsseldorf: Aluminium Verlag, 1993.

GUPTA, C. K., MUKHERJEE, T. K. **Hydrometallurgy in extraction process**, vol.I, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 1990.

GUSBERTI, V. **Modelamento Matemático da Instabilidade Magneto hidrodinâmica em Cubas de Redução de Alumínio**. 2007. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, PPGEM, 2007.

HABASHI, F. A textbook of hydrometallurgy, **Métallurgie Extractive Québec**, Enr., Canada, 689p., 1993.

\_\_\_\_\_. **A short history of hydrometallurgy Hydrometallurgy**, v.79, p.15-22, 2005.

HARDJITO, D.; RANGAN, B.V. Development and properties of low-calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete. **Research Report GC 1**, Curtin University of technology, Australia, 2005.

Hajjaji, W., Andrejkovicová, S., Zanelli, C., Alshaaer, M., Dondi, M., Labrincha, J.A., Rocha, F. (2013). Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. **Materials and Design**, pp. 648-654.

HIDALGO, A., PETIT, S., DOMINGO, C., ALONSO, C., & ANDRADE, C. (2007). Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralization of their alkaline nature. Part I: Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, pp. 63-70.

KIRSCHNER, A. V.; HARMUTH, H. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. **Ceramics - Silikaty**, v. 48, n. 3, p. 117-120, 2004.

Komabayashi, T., Larz, S.W. (2013). Comparative Analysis of the Particle Size and Shape of Commercially Available Mineral Trioxide Aggregates and Portland Cement: A Study with a Flow Particle Image Analyzer. **Basic Research—Technology**.

Lizcano, M. et al. Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. **J Mater Sci**, 47 (2012).

Liu, S., Li, Q., Xie, G., Li, L., Xiao, H. (2016). Effect of grinding time on the particle characteristics of glass powder. **Powder Technology**, pp. 131-141.

Lee, W.K.W. , Van Deventer, J.S.J., Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions, **Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.** 211 (2002).

LEFÈVRE, G.; FÈDOROFF, M. Synthesis of bayerite ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH. **Materials Letters**, v 56, p. 978-983, 2002.



LEITE, A. L. S. P. **Síntese de pigmentos inorgânicos azuis com base em lama de anodização de alumínio.** 2008. 109 f.. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

LEHMAN, RICHARD. Overview of Glass Properties: Glass Engineering. **Department of Ceramics and Materials Engineering Rutgers University - New Jersey, USA - 2001.**

LENZA, R. F. S., VASCONSELOS, W. L. (2002). Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-Dimetilformamida. **Química Nova**, pp. 893-896.

LI, L.Y., RUTHERFORD, G. K. **Effect of bauxite properties on the settling of red mud.** International Journal of Mineral Processing. v.48, 1996.

LI, L.Y. **A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings.** Waste Management, v.2, 2001.

LIVI, C. **Desenvolvimento da pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio.** Dissertação de Mestrado de Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 193p, 2013.

MARINHO, E.P. **Desenvolvimento de Pastas Geopoliméricas para Cimentação de Poços de Petróleo,** 139f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

MARTINS, F. M. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Minerais do Estado do Paraná.** 2006. 158 f.. Dissertação. (Mestrado em Química) - Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MARTIN, Cibely S., TEIXEIRA, Silvio R., LANFRED, Sylvania, NOBRE, Marcos A.L.. Análise via Espectroscopia no Infravermelho da Sílica proveniente da Pirólise do Bagaço de Cana-de-açúcar. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T1951-1.pdf> (acesso em: 28/04/2016).

MEYER, F. M. et al. **METALS HANDBOOK: Corrosion**. 9 ed. ASM International, v. 13, 1987.

\_\_\_\_\_. **Availability of bauxite reserves**. Natural Resources Research, v.13, n.3, September, p.161-172, 2004.

MICHELATO, Rubia. **Avaliação do Desempenho Térmico de Vidros Refletivos: Estudo de Caso em Células-Teste**. 2007. 225f. Tese – Programa de Pós-Graduação em Arquitetura, Urbanismo e Tecnologia. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2007.

MORAES, G. G.; NETO, J. B. R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, P. N. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 143-148, 2012.

NAGEM, Nilton F. **Geopolímero a partir de resíduos oriundos da indústria de alumínio para reutilização e coprocessamento**. 2013. Tese - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

NATH, S.K., MAITRA, S., MUKHERJEE, S., KUMAR, S. (2016). Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, pp. 758-765.

NOVAIS, R. M., Ascensão, G., Seabra, M.P., Labrincha, J.A. (2016). Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. **Waste Management**.

Novais, R. M., Buruberri, L.H., Seabra, M.P., Labrincha, J.A. (2016) Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for leadadsorption from wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, pp. 631-640.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIRT, P. **Handbook of Alkali activated Cements, Mortars and Concretes**. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 54, 2015.

PAIVA, M. das D. M.. **Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor**. 2008. 174 f. Tese (Doutorado Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

Pelisser, F., Guerrino, E.L., Menger, M., Michel, M.D., Labrincha, J.A. (2013) Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, pp. 547-553.

PEREIRA, M. D. **Optimização das condições de processamento para incorporação de resíduos industriais de alumínio em materiais cerâmicos estruturais**. Guimarães, Portugal, 2002. Tese. Universidade do Minho. 2002.

PINCELI, Carlos Ricardo. **Lavoisier, Antoine Laurent (1743-1794)**. Disponível em:  
<http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/person/lavoisie.htm>.  
 Acesso em: 14/06/2015.

PINTO, A.T. **Geo-pol. Cimento polimerico. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**, 2006. Disponível em:  
<http://www.geopolymer.com.br/PDF/introducao.pdf>>.

PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J.S.J. Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications. **Woodhead Publishing Limited**, ISBN 978-1-84569-449-4. 2009.

PUERTAS, F. Cementos de Escórias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro. **Materiales de Construcción**, Vol. 45, nº 239, 1995.

PROVIS, J.; VAN DEVENTER, J.S.J. **Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications**. Edited by J. Provis and J.S.J. van Deventer, Woodhead Publishing Limited, ISBN 978-1-84569-449-4. 2009.

RAUPP-PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. 2006. 267p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro, Aveiro. 2006.

PEREIRA, F. R.; BALL, R. J.; ROCHA, J.; LABRINCHA, J. A.; GEOFFREY, C. A. New waste based clinkers: Belite and lime formulations. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 511-521, 2008.

REIS, J. P. (2007). Incorporação de resíduos industriais em massa cerâmica usada na fabricação de Tijolos, Joinville/SC, 42 p. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina.

REES, C. A., PROVIS, J. L et al., **The mechanism of geopolymer get formation investigated through seeded nucleation**, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 318, 97–105, 2008.

RIBEIRO, M. J.; LABRINCHA, J. A. Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge. **Ceramics International**, v. 34, p. 593-597, 2007.

SARTOR, M. N. **Caracterização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**, 2006. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SILVA, P. F. Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas, Belo Horizonte, **Imprensa Universitária**, UFMG, 1981.

SILVA, F. V. **Otimização de Modificadores de Resistência para Controle de Temperatura de Células de Produção de Alumínio Através da Metodologia de Planejamento de Experimentos**. 2012. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

SIMÃO, L. **Desenvolvimento e aplicação de ecoclínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose**, 2016. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016.

Sore, S. O., Messan, A., Prud'homme, E., Escadeillas, G., Tsobnang, F. (2016) Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, pp. 301-311.

SONG, Shufeng, WEN Zhaoyin, LIU, Yu, ZHANG, Qunxi, WU, Xiangwei, ZHANG, Jingchao, HAN, Jinduo. Influence of dopants on the crystallization of borosilicate glass. **Ceramics International** 35 p. 3037–3042, 2009.

SMITH, P. The processing of high silica bauxites - Review of existing and potential processes. **Hydrometallurgy**, v.98, 2009.

SNARS, K., GILKES, R. J. Evaluation of bauxite residues (red mud) of different origins environmental applications. **Applied Clay Science**, v. 46, p.13-20, 2009.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. [s.l: s.n.].

Timakul, P., Rattanaprasit, W., Aungkavattana, P. (2016) Enhancement of compressive strength and thermal shock resistance of fly ash-based geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, pp. 653-658.

Torres-Carrasco, M., Puertas, F. (2015). Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. **Journal of Cleaner Production**, pp. 397-408.

TSUCHIDA, T.; ICHIKAWA, N. Mechanochemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding. **Reactivity of solid**, v 7, p.207-217, 1989.

Vásquez, A., Cárdenas, V., Robayo, V. A., Gutiérrez, R. M. (2016). Geopolymer based on concrete demolition waste. **Advanced Powder Technology**.

VELOSO, A. M. O. **Estudo do comportamento do ferro no licor no processo Bayer – um estudo de caso**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFCG, Paraíba, 144p, 2009.

XU, H.; VAN DEVENTER, J.S.J., The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 59, p. 247, 2000.

WENG, L., SAGOA, C., BROWN, T., SONG, S. Effect of aluminates on the formation of geopolymer Mater. **Sci. Eng. B**, v.8, p.117-163, 2005.

Zhang, H.Y., Kodur, V., Wu, B., Cao, L., Wang, F. (2016). Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, pp. 17-24.

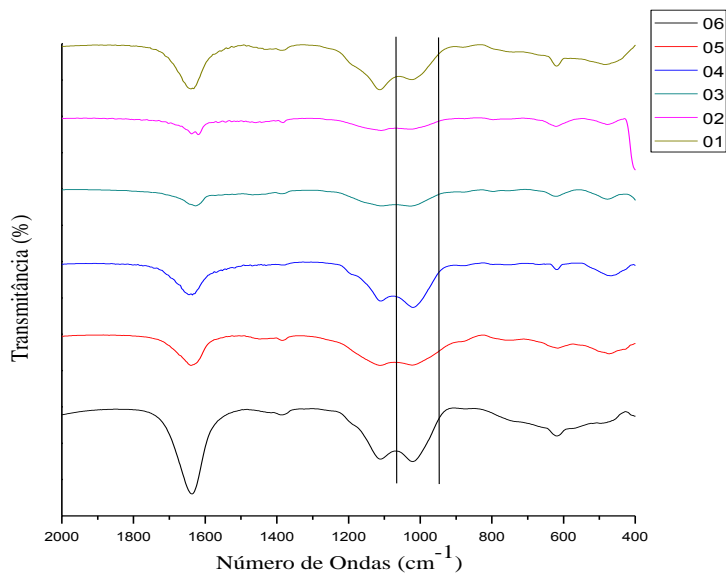
Zhang, M. El-Korchi, T. Zhang, G. Liang, J. Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers. **Fuel**, 134 (2014).

YAN, S., SAGOE-CRENTSIL, K. (2012). Properties of wastepaper sludge in geopolymer mortars for masonry applications. **Journal of Environmental Management**, pp. 27-32.

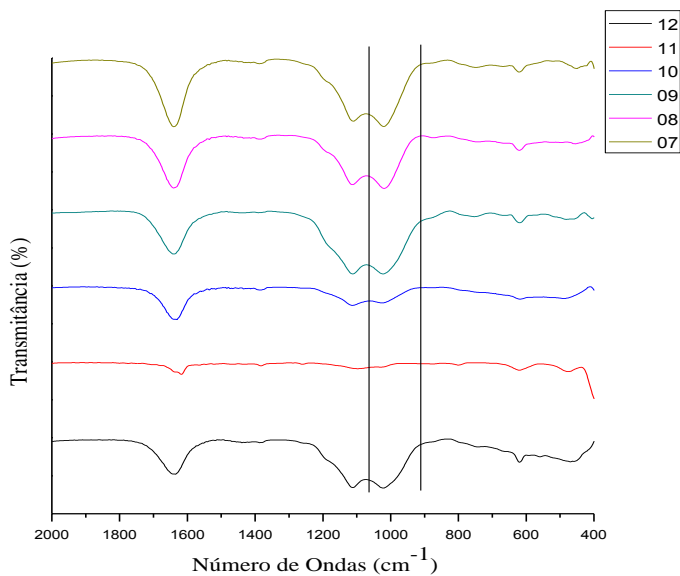
Yun-Ming, L., Cheng-Yong, H., Al Bakri, M., Hussin, K. (2016). Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, pp. 595-629.

## APÊNDICES

**APÊNDICE A** - Espectro de FTIR das composições 01 a 06 com 7 dias de cura.

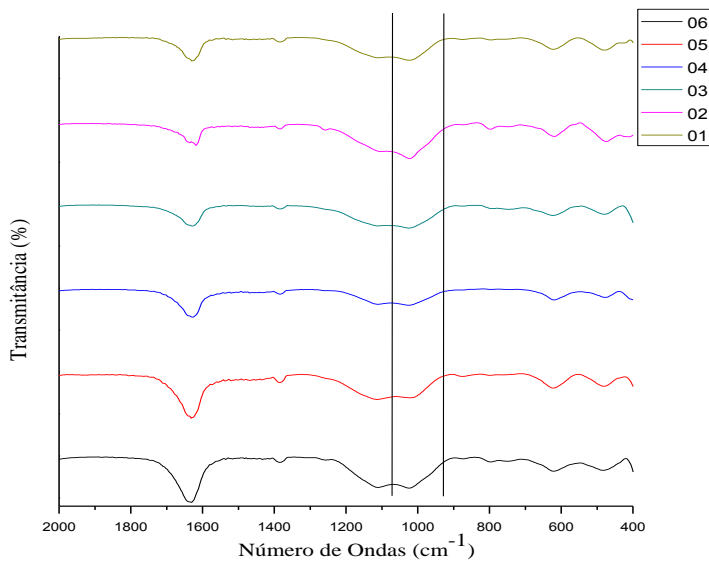


**APÊNDICE B** - Espectro de FTIR das composições 07 a 12C com 7 dias de cura.

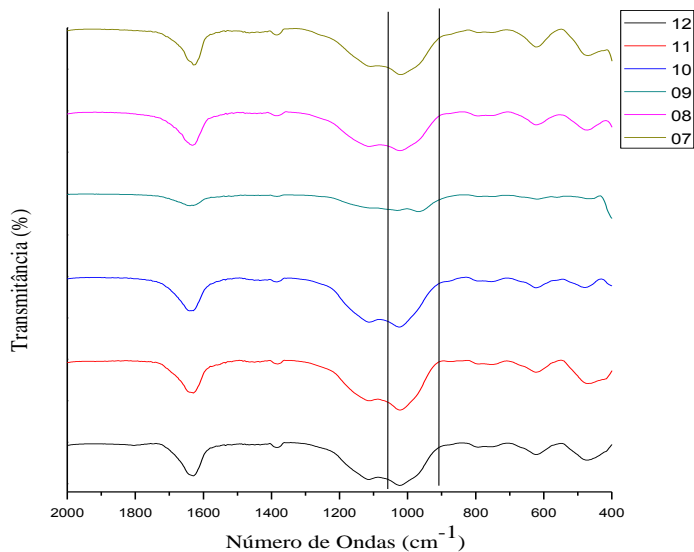




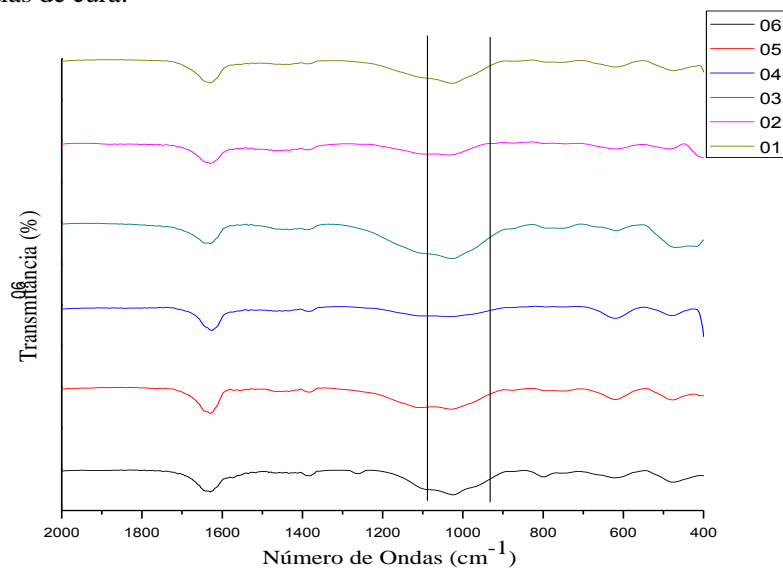
**APÊNDICE C** - Espectro de FTIR das composições 01 a 06 com 28 dias de cura.



**APÊNDICE D** - Espectro de FTIR das composições 07 a 12C com 28 dias de cura.



**APÊNDICE E** - Espectro de FTIR das composições 01 a 06 com 90 dias de cura.



**APÊNDICE F** - Espectro de FTIR das composições 07 a 12C com 90 dias de cura.

